Untersuchungen zum Transmissions - Sputtering an Metallfolien

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
am
Fachbereich Physik
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
PETER MERTENS
aus Berlin

1975

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548917_0079

UNTERSUCHUNGEN ZUM TRANSMISSIONS-SPUTTERING AN METALLFOLIEN

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

am

Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Peter Mertens

aus Berlin

1. Berichter: Priv. Doz. Dr. J.P. Biersack

2. Berichter: Prof. Dr.K.-H. Lindenberger

UNIV. LEIDEN BIBL.

Promotionsdatum 13. 1. 75

Inhaltsübersicht

		Seite
0	Zusammenfassung	5
1	Einleitung	5
2	Grundlagen der Messung	6
2.1	Elastische Energieverluste	7
2.1.1	Klassische Stoßtheorie	7
2.1.2	Berechnung der nuklearen Stoppingpower	9
2.1.3	Nukleare Energiestreuung	10
2.2	Inelastische Energieverluste	11
2.3	Berechnung von Sputterausbeuten	13
2.4	Ionisierungswahrscheinlichkeit für gesputterte Teilche	16
3	Versuchsaufbau	17
3.1	Der Beschleuniger	17
3.2	die Meßapparatur	19
3.2.1	Der Ablenkmagnet	20
3.2.2	Die Targethalterung	22
3.2.3	Die Strommessung	22
3.2.4	Der Ionennachweis	23
3.2.5	Energieverlustmessungen	24
3.2.6	Messungen zum Transmissionssputtering	28
3.3	Die Targetfolien	33
4	Ergebnisse der Energieverlustmessungen	35
4.1	Allgemeine Diskussion der Spektren	35
4.2	Energieverluste von Edelgasen in Metallfolien	41
4.3	Anomale Energieverlustspektren von Neon und Argon	51

Seite

5 Ergebnisse der Sputtermessungen 54

5.1 Allgemeine Bemerkungen zu den Experimenten 54

5.2 Messung der Sputterausbeuten von Aluminium 58

5.2.1 Anlaufverhalten 58
5.2.2 Stromdichteabhängigkeit 60
5.2.3 Energieabhängigkeit 61

5.3 Die Energieverteilung der gesputterten Ionen 63

5.3.1 Messungen an Aluminium 64
5.3.2 Messungen an Kupfer, Silber, Nickel 73

5.4 Beobachtung von mehratomigen Ionen 78

5.5 Absolutmessungen zur Sputterausbeute 86

5.5.1 Messungen an aufgedampften Oberflächenschichten 86
5.5.2 Messung der gesamten Sputterausbeute von Folien 90

5.6 Abschließende Bemerkungen zu den Sputtermessungen 91

6 Literaturverzeichnis 94

0 Zusammenfassung

Experimente zum Energieverlust und Transmissionssputtering an 500 - 1500 Å dicken Folien aus Aluminium, Kupfer, Nickel und Silber wurden mit 100 - 300 keV Edelgasionen durchgeführt. Neben der elektronischen Stoppingpower wurde der Ladungszustand der Primärionen bestimmt. An polykristallinen Folien zeigten sich nicht gaußähnliche Energieverlustspektren mit zum Teil mehrfachen Peaks. Die Versuche zum Transmissionssputtering umfaßten Messungen zur Stromdichten- und Energieabhängigkeit der Ionenausbeute, zur Energieverteilung der gesputterten Ionen und zur Ausbeute an mehratomigen Clustern. Die absolute Sputterausbeute wurde an Kupfer und Silber mit 250-keV-Argon-Ionen gemessen. Energieabhängigkeit und absolute Ausbeuten ergaben, daß der von Sigmund für vorwiegend inelastische Stöße abgeleitete analytische Ausdruck für die Sputterausbeute auch im Bereich elastischer Stöße die erhaltenen Ergebnisse ausgezeichnet beschreibt. Anhand der Art und Energie von Clustern konnte deutlich gemacht werden, daß ein enger Zusammenhang zwischen Cluster-Bildung und dem Auftreten von thermal spikes besteht. Ferner lieferten die Experimente Hinweise auf sehr intensive strahlungsinduzierte Transportvorgänge.

1 Einleitung

Konkreter Ausgangspunkt dieser Arbeit waren Untersuchungen zum sogenannten knock-out-Effekt, der die Emission von Atomen oder mehratomigen Bruchstücken (Clustern) aus Festkörperflächen durch Spaltprodukte bezeichnet. Dabei lieferten numerische Rechnungen über Stoßkaskaden den Hinweis, daß thermal spikes, d.h. Kaskadengebiete, in denen die Mehrzahl der Atome zu einem Zeitpunkt in Bewegung ist, bei diesem Effekt eine bedeutende Rolle spielen können. Diese und ähnliche für die Anwendung interessante Fragestellungen wurden bereits in Arbeiten zur Festkörperzerstäubung durch Ionenbeschuß untersucht. Der prinzipielle Unter-

schied zwischen dem allgemein betrachteten Reflexionssputtering und dem Spaltproduktaustritt aus Oberflächen liegt jedoch darin, daß bei diesem die am Ende der Teilchenbahn besonders hohe Kaskadendichte z.T. im Oberflächenbereich liegt. Effekte wie die Bildung von spikes und Clustern sind also hierbei wahrscheinlicher und damit besser zu beobachten. Für systematische Experimente ist es vorteilhaft, die Spaltprodukte durch energetische Ionen zu ersetzen. Es liegt nahe, dann Experimente in Transmissionsgeometrie durchzuführen. Zu diesem Transmissionssputtering liegen bislang nur wenige Messungen vor. Es ist also nicht möglich, zu prüfen, ob die von Sigmund abgeleitete Sputtertheorie auch die Verhältnisse bei Transmission der Teilchen richtig beschreibt. Um diese Theorie in konkreten Fällen anwenden zu können, waren ihre Aussagen z.B. über Energieabhängigkeit und Betrag der Sputterausbeute zu prüfen. Die Bestimmung dieser Größen sowie der Energieverteilung der Sputterteilchen war daher das Hauptziel dieser Arbeit. Daneben sollte nach eventuellen Hinweisen auf die Existenz der bislang eher hypothetischen thermal spikes gesucht werden.

2 Grundlagen der Messung

Diese Untersuchung wurde durchgeführt mit Edelgasionen von 80 - 300 keV an Metallfolien von 500 - 1500 Å Dicke. Es soll daher hier kurz auf die für die Messung bedeutsamen Effekte eingegangen werden, die beim Beschuß von Festkörpern mit schweren Ionen auftreten.

Dringt ein Ion in einen Festkörper ein, so wird an diesen Energie abgegeben durch elastische Stöße mit Gitteratomen und inelastische Stöße mit Elektronen. Die angestoßenen Atome übertragen ihre Energie wiederum in elastischen und inelastischen Prozessen ans Gitter und tragen so zum Entstehen einer Stoßkaskade aus Gitteratomen bei. Bildet sich die Stoßkaskade im Bereich der Oberfläche, können die angestoßenen Atome den Festkörper verlassen, sofern ihre Energie größer als die Bindungsenergie ist. Dieser Effekt wird als Festkörperzerstäubung oder Sputtering bezeichnet.

Dabei verlassen die gesputterten Teilchen den Festkörper vorwiegend elektrisch neutral und als Einzelatome. Der Anteil gesputterter Ionen kann jedoch bis zu 10 %, der mehratomiger Bruchstücke etwa 1 % der gesamten Sputterausbeute betragen.

Auf Grund ihrer Bedeutung für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen werden folgende Effekte behandelt:

elastischer Energieverlust
inelastischer Energieverlust
Sputterausbeuten
Ionisierungswahrscheinlichkeit für gesputterte Teilchen.

2.1 Elastische Energieverluste

2.1.1 Klassische Stoßtheorie

Beim Stoß eines Atoms mit einem Targetatom wird an das Target kinetische Energie übertragen. Diese Energie bezeichnet man als den elastischen oder nuklearen Energieverlust des stoßenden Teilchens. Der Energieübertrag ΔE für ein Teilchen der Energie E hat die Größe

$$\Delta E = \frac{4 m M}{(m+M)^2} \cdot E \cdot \sin^2 \Theta/2 \qquad (1)$$

Hierbei sind m, M die Massen des einfallenden bzw. des Targetatoms, Θ ist der Streuwinkel im Schwerpunktsystem. Der Streuwinkel φ im Laborsystem ergibt sich aus Θ

$$\tan \varphi = \frac{\sin \Theta}{\cos \Theta + \frac{m}{M}} \qquad (2)$$

Aus den Erhaltungssätzen für Energie und Drehimpuls läßt sich Θ berechnen,

(s. z.B. [1])

$$\Theta = \pi - 2p \int_0^{1/r_o} \frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{\sqrt{1 - \frac{V(r) \cdot (m+M)}{M \cdot E} - \frac{p^2}{r^2}}} \qquad (3)$$

r_o = Teilchenabstand bei dichtester Annäherung

p = Stoßparameter

$V(r)$ = Abstoßungspotential

Für das Potential $V(r)$ werden allgemein Näherungen in Form eines abgeschirmten Coulomb-Potentials benutzt [2]:

$$V(r) = \frac{z\,Z\,e^2}{r} \cdot \Phi_o\left(\frac{r}{a}\right) \qquad (4)$$

$$a = \frac{.8853 \cdot a_o}{\left(z^{1/2} + Z^{1/2}\right)^{2/3}}$$

z, Z = Kernladungszahlen des einfallenden bzw. des Targetatoms.

$$a_o = \frac{\hbar^2}{m_o \cdot e^2} = .529 \text{Å}$$

Φ_o = Fermifunktion

Eine derartige Näherung ist für Energieverlust- und Reichweiten-Betrachtungen zulässig, da z.B. die Schalenstruktur der Elektronenverteilung auf Grund des statistischen Charakters dieser Größen sich hier nicht bemerkbar macht. Ferner liegt bereits in der Annahme elektrisch neutraler Stoßpartner eine Vereinfachung, da im Festkörper das stoßende Teilchen ohnehin meist mehrfach ionisiert ist. Der Potentialansatz (4) basiert auf der Thomas-Fermi-Statistik ([3], [4]), wobei in Maschinen-Rechnungen Φ_o häufig approximiert wird durch [5]:

$$\Phi_o = 0.1 \cdot e^{-6 \cdot r/a} + 0.55 \cdot e^{-1.2\, r/a} + 0.35 \cdot e^{-0.3 \cdot r/a}$$

Mit diesem Potential ist z.B. in [6], [7] die numerische Integration von (3) für sieben Dekaden von E und je ca. 50 Stoßparameter durchgeführt worden.

2.1.2 Berechnung der nuklearen Stoppingpower

Der mittlere Energieverluste $\overline{\Delta E}$ auf Grund elastischer Stöße pro mittlerer freier Weglänge λ wird als nukleare Stoppingpower S bezeichnet.

$$S = -\frac{dE}{ds} = \frac{\overline{\Delta E}}{\lambda} = N\sigma \cdot \overline{\Delta E} \qquad (5)$$

N = Zahl der Bremsatome pro cm^3

σ = Wirkungsquerschnitt für elastische Stöße

Aus (1) ergibt sich S durch Integration über alle auftretenden Streuwinkel ([2]):

$$S = \frac{4m\,MN}{(m+M)^2} \cdot E \cdot \int_0^{\pi} \sin^2 \frac{\Theta}{2} \cdot d\sigma(\Theta),$$

bzw. als Funktion des Stoßparameters mit

$$d\sigma(\Theta) = \sigma \cdot dW(\Theta) = \sigma \cdot dW[b(\Theta)]$$

$$b = \frac{p^2}{a^2}$$

$$S = \frac{4\pi N\, mM}{(m+M)^2} \cdot E \cdot \int_0^{\infty} \sin^2 \frac{\Theta}{2} \cdot \pi a^2 db \qquad (6)$$

Das Bremsvermögen läßt sich unabhängig von Materialkonstanten ausdrücken,

wenn man neue Variablen s' und E' einführt [2]:

$$s' = \frac{4\pi a^2 N mM}{(m+M)^2} \cdot s$$

$$E' = \frac{aM}{zZe^2(m+M)} \cdot E \qquad (7)$$

$$S' = -\frac{dE'}{ds'} = E' \cdot \int_0^\infty \sin^2 \frac{1}{2}\Theta(b,E')\,db = E' \cdot \Psi(E')$$

Die Funktion $\Psi(E')$ ist in [2] tabelliert und gestattet die Berechnung der Stopping-power für beliebige Projektil-Target-Kombinationen. Eine gute Näherungsformel für S ist in [8] angegeben:

$$S = \frac{4\pi a N mM zZe^2}{m+M} \cdot \frac{\ln E'}{2E'(1 - E'^{-3/2})} \qquad (8)$$

2.1.3 Nukleare Energiestreuung

Auf Grund des statistischen Charakters der Energieabgabe weisen die stoßenden Teilchen eine Energieverteilung auf. Als Maß hierfür wird die mittlere quadratische Streuung der Energie $[\delta E]^2$ angegeben. Für die Zunahme der mittleren Streuung pro Wegstrecke Q gilt [2]

$$Q = \frac{d[\delta E]^2}{ds} = \frac{\overline{(\Delta E(\Theta) - \overline{\Delta E})^2}}{\lambda} \cong N \cdot \int_0^\pi [\Delta E(\Theta)]^2\, d\sigma(\Theta)$$

$$= \pi a^2 N \left(\frac{4mME}{(m+M)^2}\right)^2 \int_0^\infty \sin^4 \frac{\Theta}{2}\, db, \qquad (9)$$

$$Q'(E') = \frac{d[\delta E']^2}{ds'} = \frac{4mM}{(m+M)^2} \cdot E'^2 \cdot \int_0^\infty \sin^4 \frac{1}{2}\Theta(b,E')\,db \qquad (10)$$

Im Gegensatz zu S' läßt sich Q' nicht materialunabhängig darstellen. So ist in [2] in diesem Falle die Größe

$$Q' \cdot \frac{(m+M)^2}{4mM}$$

tabelliert.

2.2 Inelastische Energieverluste

Unter der Bezeichnung inelastische Energieverluste werden jene Prozesse des Abbremsvorganges eines Teilchens zusammengefaßt, bei denen die übertragene Energie nicht als kinetische Energie von Gitteratomen innerhalb der Stoßkaskade zur Verfügung steht. Hierbei handelt es sich in erster Linie um Anregung und Ionisierung von Projektil und Targetatomen. Die Betrachtung von elastischen und inelastischen Energieverlusten als unkorrelierten Vorgängen ist an sich nicht exakt, da bei einem Stoß häufig sowohl elastische Energieübertragung als auch Elektronenanregung auftritt. Auf Grund der im Gegensatz zum elastischen Fall geringen Stoßparameterabhängigkeit der inelastischen (elektronischen) Stoppingpower ist die Annahme getrennter Prozesse jedoch anwendbar. Der nukleare Abbremsvorgang wird so in Form von Einzelstößen (s. 2.1), die elektronische Stoppingpower als kontinuierlich beschrieben.

In Anbetracht der Vielzahl der Einzeleffekte (innere Anregung, direkte und indirekte Ionisierung) liegt für die elektronische Stoppingpower S_e keine Theorie vor, die mit dem elastischen Fall vergleichbarer Genauigkeit die experimentellen Ergebnisse beschreibt. So liefern z.B. die Theorien von Firsov [9] bzw. von Lindhard und Scharff [10] für S_e eine Abhängigkeit von $E^{1/2}$ mit Faktoren, in denen die Kernladungszahlen z bzw. Z von stoßenden bzw. gestoßenen Teilchen symmetrisch

auftreten, während Messungen z.B. von Eisen [11] oder Hvelplund [12] deutliche z-Oszillationen zeigen. Cheshire, Dearnaley und Poate [13] haben im Firsov-Modell die Elektronendichte-Verteilung der Thomas-Fermi-Statistik durch die des Hartree-Fock-Modells ersetzt und erhielten annähernd diese z-Abhängigkeit. Für die hier verwendeten Ion-Target-Kombinationen liegen jedoch bisher keine Daten vor. Relativ gute Übereinstimmung mit nach Firsov berechneten Werten für das elektronische Energiestraggling ergaben Messungen, die Hvelplund an verschiedenen Gasen mit Ionen $2 \leq z \leq 12$ durchgeführt hat.

In seiner quasi-klassischen Rechnung ging Firsov [9] davon aus, daß die elektronische Abbremsung eines stoßenden Teilchens durch einen Elektronenaustausch mit dem Targetatom bedingt ist. Er nahm an, daß ein Elektron beim Durchdringen einer imaginären Trennfläche zwischen beiden Atomen den mittleren Impuls $m_e \cdot v$ überträgt, wobei v die Relativgeschwindigkeit der Ionen ist. Bei einem Stoßparameter p erhielt er für die übertragene Energie:

$$T(p) = \frac{(z+Z)^{5/3} \cdot 4.3 \cdot 10^{-8} \cdot v}{[1 + 3.1\,(z+Z)^{1/3} \cdot 10^{7} \cdot p]^{5}} \; [\mathrm{eV}], \; p \text{ in } \mathring{A} \qquad (11)$$

Hieraus berechnete Teplova [14] die elektronische Stoppingpower:

$$S_e = N \int T(p) \cdot 2\pi p \, dp = 5.15\,(z+Z) \cdot 10^{-15} \left(\frac{v}{v_o}\right) \left[\frac{eV}{cm}\right] \qquad (12)$$

Für die Energiestreuung pro Strecke ergibt sich nach [12] analog zu Gl. (9)

$$Q_e = N \cdot \int T^2 \, d\sigma$$

$$= N \cdot 8\,(z+Z)^{8/3} \cdot 10^{-15} \left(\frac{v}{v_o}\right)^2 \left[\frac{eV^2}{cm}\right] \qquad (13)$$

2.3 Berechnung von Sputterausbeuten

Die bislang einzige Theorie zum Sputtering, die einerseits ohne Zusatzannahmen auskommt, und zum anderen gut die unterschiedlichen Meßergebnisse beschreibt, wurde von Sigmund 1969 veröffentlicht [15]. Sigmunds Theorie macht keine speziellen Annahmen über den Ejektionsmechanismus beim Sputtering und ist so generell gültig. Infolge ihrer grundlegenden Bedeutung sollen Ansätze und Ergebnisse dieser Theorie im folgenden kurz wiedergegeben werden.

Die einzigen grundsätzlichen Voraussetzungen, die in Sigmunds Rechnungen eingehen, betreffen die elastische und inelastische Energieabgabe bei Einzelstößen sowie die Einfallsrichtung und die Ionenenergie. Die durch die Rechnung zu lösenden Probleme lauten:

a) welchen Energiebetrag lagert die Stoßkaskade in Oberflächennähe ab
b) wie viele niederenergetische Rückstoßatome entsprechen dieser Energie
c) wie viele dieser Rückstoßatome gelangen an die Oberfläche
d) welche Atome können die Oberflächenbindungskräfte überwinden?

Sigmund geht davon aus, daß die Sputterausbeute eines Polykristalls anhand statistischer Abbremsvorgänge innerhalb der Stoßkaskade berechnet werden kann. Diese Voraussetzung ist gerechtfertigt, da die mittleren freien Weglängen der Rückstoßatome höherer Energie deutlich größer sind als der mittlere Atomabstand. Kristalleffekte, die in Oberflächennähe von Bedeutung sind, können u.a. in der Oberflächenbindungsenergie berücksichtigt werden.

Startet ein Atom mit dem Geschwindigkeitsvektor $\vec{v}$ zur Zeit $t = 0$ in einer Ebene $x = 0$, so ist die für die Sputterausbeute maßgebliche Größe

$$G(x, \vec{v}_o, \vec{v}, t)\, d^3 v_o\, dx, \qquad (14)$$

die die Verteilung von angestoßenen Atomen einschließlich des einfallenden

Teilchens (gleicher Art) beschreibt, die sich zur Zeit t in einer Schicht (x, dx) mit der Geschwindigkeit $(\vec{v}_o, d^3v_o)$ bewegen.

$$G(x, \vec{v}_o, \vec{v}, t)\, d^3v_o\, |v_{ox}|\, dx \qquad (15)$$

gibt die Teilchen an, die im Zeitintervall (t, dt) mit der Geschwindigkeit $(\vec{v}_o, d^3v_o)$ die Ebene x durchdringen. Hierbei ist v_{ox} die x-Komponente von v_o. Die Ausbeute im Reflexionssputtering ist bei $x = 0$

$$S = \int d^3v_o\, |v_{ox}| \int_o^\infty dt\, G(0, v_o, v, t). \qquad (16)$$

Die Integration über d^3v_o muß sich auf alle v_o beziehen, deren Komponente in negativer x-Richtung ausreicht, die Bindungsenergie zu überwinden. Für Transmissionssputtering bei einer Schichtdicke d gilt analog

$$S = \int d^3v_o \cdot v_{ox} \cdot \int_o^\infty dt\, G(d, \vec{v}_o, \vec{v}_1 t), \qquad (17)$$

wobei die Integration sich über den positiven Geschwindigkeitshalbraum erstreckt.

Die Bestimmung der hier auftretenden Verteilungsfunktion aus der Transporttheorie erfolgt nach den üblichen Methoden. Für den Fall der Abbremsung im inelastischen Bereich wird $S_e \sim E^{1/2}$ gesetzt gemäß Lindhard [10], während $d\sigma$ für elastische Streuung durch einen Potenzansatz approximiert [16] (entsprechend dem Potential $V \sim r^{-1/m}$) wird

$$d\sigma = C \cdot E^{-m} \cdot T^{-1-m}\, dT \qquad (18)$$

m = Zahl zwischen 0 und 1

T = beim Stoß übertragene Energie.

Bei Streuung im eV-Bereich wird $m \ll 1$, während für mittelschwere Ionen im unteren keV-Bereich $m = 1/3$, im oberen keV-Bereich $m = 1/2$ und bei hohen Energien $m = 1$ (Rutherford-Streuung) sich als brauchbar erwiesen hat.

Für die Potentialschwelle an der Oberfläche wird ein ebenes Potential U_o angenommen. Es ist jedoch zu beachten, daß den periodischen Oberflächenpotentialen an sich eine Verteilung von Bindungsenergien angemessen wäre. In einer ersten Näherung, die nur für $E \gg U_o$ gilt, - Energieübertragungen im Bereich der Bindungsenergie werden also nicht betrachtet - erhielt Sigmund für Reflexionssputtering bei senkrechtem Ionenbeschuß die Ausbeute

$$S(E) = \frac{.0420}{U_o} \cdot \alpha \cdot S_n(E). \qquad (19)$$

$S_n(E)$ ist hier die nukleare Stoppingpower des Ions, α ist eine vom Verhältnis Targetmasse/Ionenmasse und von dem Parameter m aus dem Potentialansatz abhängige Konstante. Sie wird vor allem durch die Energieverteilung in der Stoßkaskade beeinflußt. Mit Hilfe der hier angenommenen Gaußverteilung läßt sich α auf 10 - 20 % genau bestimmen. Da dieser Faktor im experimentell interessanten Bereich $1/3 \leqslant m \leqslant 1/2$ sich nur geringfügig mit m ändert, kann Sigmund in [15], Fig. 13 α als Funktion nur des Massenverhältnisses darstellen. Mit Hilfe dieser Darstellung läßt sich die Sputterausbeute S bei Kenntnis der Oberflächenbindungsenergie U_o besser als auf 20 % genau bestimmen. Beim Transmissionssputtern istdie Ausbeute im Bereich inelastischer Stöße

$$S(E_1) = \frac{.0420}{U_o} \cdot \alpha' \cdot S_n(E_1). \qquad (20)$$

E_1 ist die Austrittsenergie der Ionen, zwischen α' und α besteht die Beziehung $\alpha' = 1 - \alpha$. Die Gleichungen (19) und (20) werden allgemein zum Vergleich mit Messungen herangezogen. Aussagen über das Energiespektrum der gesputterten Teilchen macht jedoch auch Sigmunds Theorie in der bislang veröffentlichten Form nicht.

2.4 Ionisierungswahrscheinlichkeit für gesputterte Teilchen

Ein geringer Teil der beim Sputtern emittierten Teilchen liegt in Ionenform vor. Als Ursache dieser Ionenbildung kommt eine Vielzahl von unterschiedlichen Prozessen in Frage, wobei noch keine endgültige Klärung zustande gekommen ist. Die bislang entwickelten Theorien beschreiben verschiedene Teilaspekte des Ionisierungsvorgangs. Im folgenden wird nur kurz auf die wesentlichen Modellvorstellungen eingegangen.

Liegen an der Festkörperoberfläche chemische Verbindungen vor (z.B. Oxide), so können die Moleküle von der Stoßkaskade zerschlagen und Bruchstücke von der Oberfläche in Ionenform emittiert werden. So zeigt sich vor allem Ionenbindungen ein sehr hoher Anteil an gesputterten Ionen. Im Falle eines Metalloxids MO werden z.B. häufig Aufspaltungen der Form $M^+ + O^-$ beobachtet, jedoch treten auch polyatomare Ionen $M_m O_n^{\pm}$ auf. Die Stoßdissoziation scheint in erster Linie dafür verantwortlich zu sein, daß bei Metallen mit Oxidoberfläche eine erheblich höhere Ionenausbeute (ca. 10^{-1} bei Al) gemessen wird als bei Edelmetallen (ca. $5 \cdot 10^{-5}$ bei Au). Da diese Molekülbruchstücke unter Umständen einige Gitterkonstanten von der Oberfläche entfernt im Festkörper gebildet werden können, wird die Ionenausbeute beim Sputtern zusätzlich noch durch Neutralisierungswahrscheinlichkeiten beeinflußt [17].

Das u.a. von Joyes [18 - 23] entwickelte kinetische Modell basiert auf dem Fano-Lichten-Modell für Gase. Hierbei nähern sich beim Stoß zweier Teilchen die Kerne so weit, daß einige der Energieniveaus der Atome zu Molekülniveaus werden, deren Energie sich mit dem Kernabstand ändert. Wenn während des Stosses sich die Energien zweier solcher Niveaus schneiden ('level-crossing'), kann zwischen ihnen ein Elektronenaustausch stattfinden, der dazu führt, daß Niveaus höherer Energie besetzt werden, einschließlich der Leitungsbänder in Metallen. Diese Modell ist als einziges in der Lage, mehrfach geladene Ionen im Bereich unter 1 keV zu erklären.

Als ein weiterer Mechanismus kommt die sogenannte Autoionisation in Frage. Darunter versteht man den strahlungslosen Übergang eines angeregten Atoms in den Grundzustand unter Emission eines Elektrons. Dieser Prozeß ist möglich, sobald die Anregungsenergie eines inneren Elektrons die Ionisationsenergie eines äußeren Elektrons übersteigt. Nach einem u.a. von Blaise vorgeschlagenen Modell [24, 25] kann ein Atom beim Verlassen der Festkörperoberfläche auf Grund des Potentialsprungs eine innere Anregung erfahren, die zur Autoionisation führt. Nach Blaise kann die Autoionisation auch eintreten, wenn zwei Elektronen mit Energien dicht unterhalb des Fermi-Niveaus des Festkörpers in Atomniveaus übergehen.

Die vorliegenden theoretischen Modelle gestatten bis jetzt keine zuverlässigen Vorhersagen für den Anteil geladener gesputterter Teilchen.

3 Versuchsaufbau

Die Experimente wurden an einem 350-keV-Schwerionenbeschleuniger der Firma DANFYSIK durchgeführt. Zur Messung der gesputterten Ionen wurde ein Ablenkmagnet eingesetzt, so daß neben den Massen der gesputterten Teilchen auch deren Energiespektrum ermittelt werden konnte. Darüber hinaus gestattete er die Bestimmung des Energieverlustes der sputternden Ionen beim Durchgang durch die Metallfolie.

3.1 Der Beschleuniger

In Abb. 1 ist der Beschleuniger schematisch dargestellt. Es handelt sich um einen 90°-Massenseparator für die auf 10 - 30 keV vorbeschleunigten Ionen mit anschliessender Nachbeschleunigung um 0 - 320 keV, so daß Ionenenergien von 10 - 350 keV für einfach geladene Teilchen verfügbar sind. Ein Ablenkmagnet leitet den Strahl in fünf Strahlrohre, die jeweils im Winkel von 15° zueinander stehen. Eine elektrische Justierung des Strahls ist vor und hinter dem Separatormagneten möglich, elektrosta-

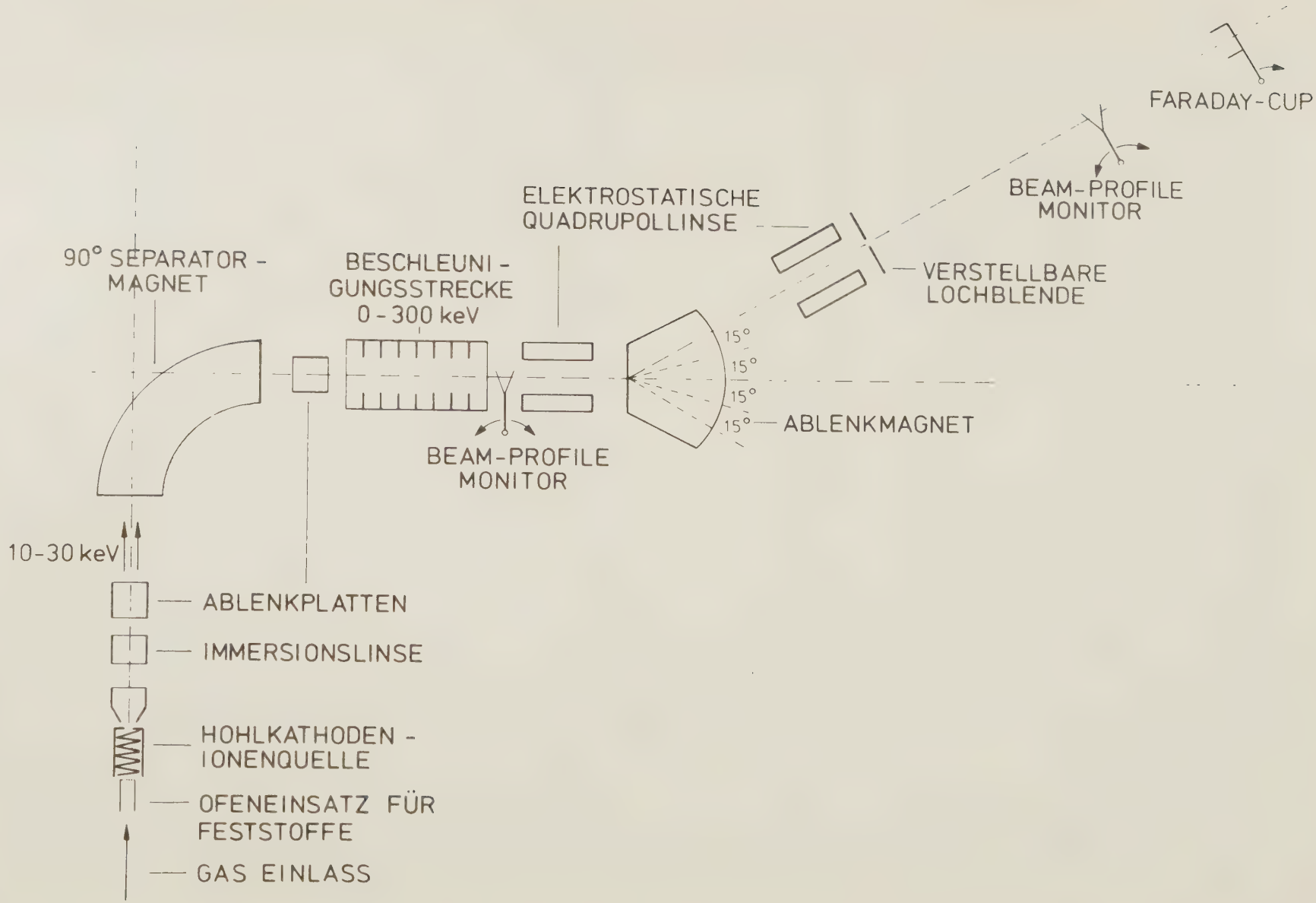


Abb. 1 : Schematische Darstellung des Schwerionenbeschleunigers der Firma DANFYSIK

tische Quadrupollinsen zur Fokussierung liegen hinter Beschleunigungsstrecke und Ablenkmagnet. Diese Linsen können asymmetrisch erregt werden, so daß sie gleichzeitig der Justierung des nachbeschleunigten Strahls dienen. Hinter der Beschleunigungsstrecke und vor dem Target sind zur Erleichterung der Justierung und Kontrolle des Strahlquerschnitts beam-profile-Monitore angebracht. Die Hohlkathodenionenquelle entspricht der von Sidenius [26] angegebenen Konstruktion und ist für feste und gasförmige Proben geeignet. Beschleuniger, Strahlrohrsystem sowie Experimente sind ausschließlich mit Turbomolekularpumpen ausgerüstet. Das Betriebsvakuum lag bei einigen 10^{-6} Torr, Störeffekte durch Kohlenwasserstoffanteile im Restgas traten bei den Experimenten nicht auf.

Die am Target maximal verfügbare Ionenstromdichte lag für Neon bei etwa 10 $\mu A/cm^2$. Mit Argon waren noch etwas höhere Stromdichten erreichbar, jedoch wurden die Metallfolien dabei sehr schnell zerstört. Vor allem bei Krypton begrenzte ein weiterer Effekt die Ionenstromstärken: die Wolframwendel der Ionenquelle wurde durch die schweren Ionen so stark ausgesputtert, daß der Quellenaustritt durch kondensierende Wolframatome oft nach wenigen Stunden verschlossen war. So konnten bei Betrieb mit Krypton am Targetort ca. 100 nA/cm^2 Wolframionen nachgewiesen werden. Die Strahlstabilität war oft nicht befriedigend, da die Ionenquelle teilweise pulste. Die Genauigkeit der Energieeinstellung lag bei 1 %, die Reproduzierbarkeit jedoch war mit 6 % schlecht, weil z.T. Hochspannungswiderstände in der Spannungsregelung der Kaskade unbemerkt durchschlugen und durch eine Funkenstrecke überbrückt wurden. Da bei den Energieverlustmessungen neben dem abgebremsten Strahl auch die Energie des direkten Strahls registriert wurde, konnten die Energiewerte entsprechend korrigiert werden.

3.2 Die Meßapparatur

An die Apparatur waren für die Sputtermessungen folgende Anforderungen zu stellen: sie sollte die Bestimmung der Masse und Energieverteilung der gesputterten Teilchen ermöglichen und an einer Folie mehrere Messungen zulassen, um eine gute Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Diese letzte Bedingung schloß eine getrennte, zwei-

parametrige Bestimmung von M und E aus. Durch zusätzliche Verwendung einer Energieseparation wären die Meßzeiten weit über die Lebensdauer der Folien hinaus verlängert worden. Demgegenüber liegt der Nachteil einer einmaligen Impulsmessung darin, daß sich Energie und Massenverteilung störend überlagern können. Auch über eine Flugzeitmessung wäre die Austrittsenergie der gesputterten Teilchen nicht sinnvoll zu ermitteln gewesen, da bei Pulsung des Ionenstrahls die Restgasablagerung auf der Folienoberfläche sich störend bemerkbar macht. Untersuchungen an Neutralteilchen werden nicht durchgeführt, da die meisten Nachweismethoden (Mikrowaagen, Schwingquarze, Aktivierungsanalyse) zu unempfindlich sind für die hier maximal mögliche Ionendosis.

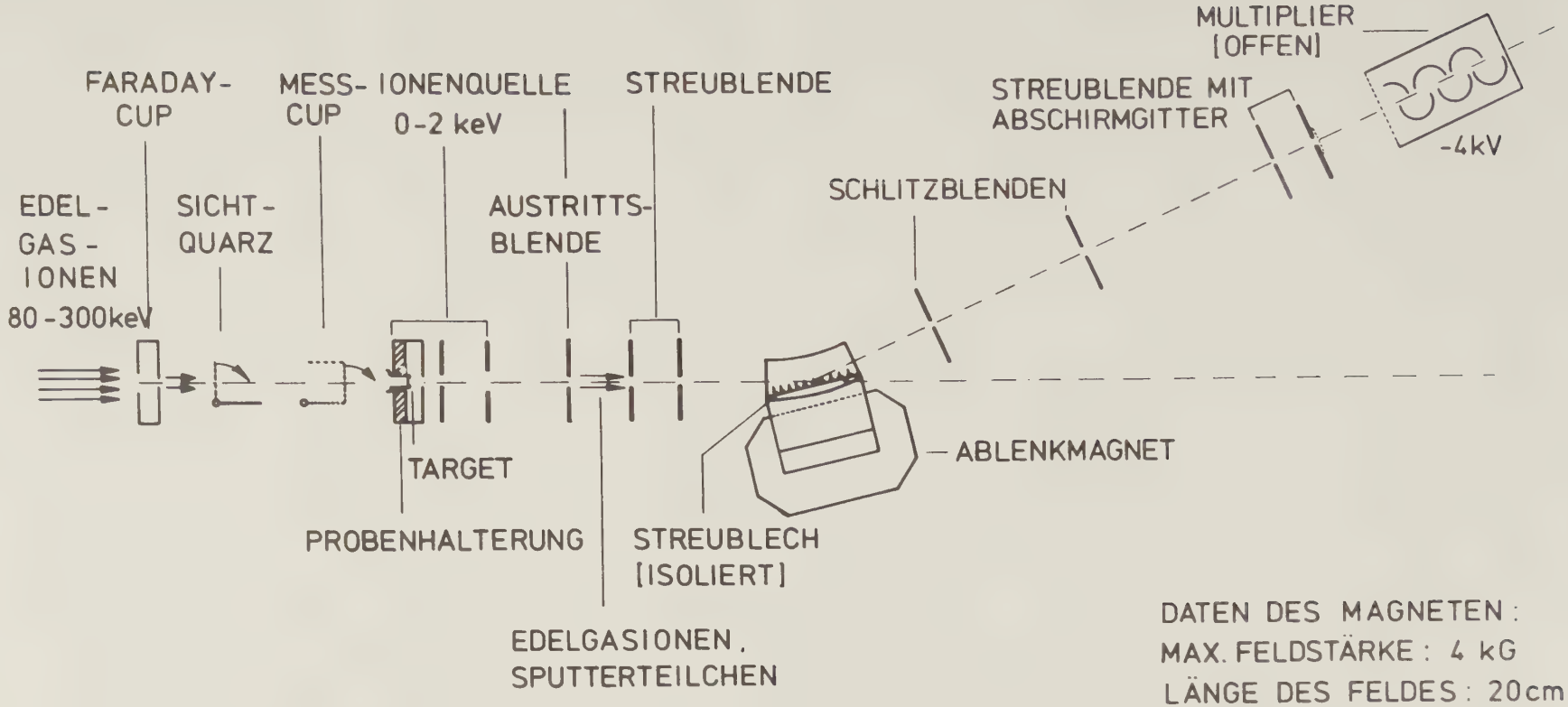
In Abb. 2 ist der mechanische Aufbau der Messapparatur skizziert, diesowohl für die Messungen zum Transmissionsputtering als auch zur Bestimmung des Energieverlustes der Primärionen eingesetzt wurde.

3.2.1 Der Ablenkmagnet

Der Magnet sollte für die Messung niederenergetischer Sputterteilchen und für Primärionen bei ca. 300 keV geeignet sein. Die Analyse von Primärionen hätte bei einfacher Ladung einen äußerst unhandlichen Magneten erfordert und sollte sich daher auf Ionen mit $q \geq 2$ beschränken. Da das Auflösungsvermögen des Magneten für die geplanten Untersuchungen nicht kritisch war, wurde eine Ablenkung von 25° vorgesehen, bei der die Außenmaße des Magneten sich noch gut in die Apparatur einfügten. Der Magnet wies folgende technische Daten auf:

Ablenkwinkel	:	25°
Krümmungsradius	:	50 cm
Polabstand	:	3 cm
Feldlänge	:	20 cm
max. Feldstärke	:	4 KG

Auf Grund des geplanten Einsatzes zur Energieanalyse von Primärionen wurde der Magnet nicht fokussierend, d.h. nur als Prima eingesetzt. Hierzu wurde der Ionenstrahl vor dem Eintritt ins Magnetfeld bis auf eine Divergenz von 0.2° ausgeblen-



DATEN DES MAGNETEN:
MAX. FELDSTÄRKE: 4 kG
LÄNGE DES FELDES: 20cm
POLABSTAND: 3cm
ABLENKWINKEL: 25°
KRÜMMUNGSRADIUS: 50cm

Abb. 2: Meßapparatur für Energieverlust- und Transmissionssputtering-Experimente

det und auch nach dem Verlassen des Feldes einer Richtungsanalyse durch zwei Schlitzblenden unterzogen. Die Justierung des Strahls auf die durch diese Schlitzblenden definierte Richtung geschah durch Verschieben des Magneten längs des eintretenden Strahls.

3.2.2 Die Targethalterung

Die Halterung für die Targetfolien wurde in die aufgebohrte Rückwand einer Massenspektrometer-Ionenquelle vom Typ AN4 der Firma VARIAN MAT eingesetzt, vgl. Abb. 10. Beim Sputterexperiment diente sie nur der Halterung und Nachbeschleunigung. Zur Eichung des Spektrometers wurde sie als Ionenquelle mit Gasgemischen benutzt, wobei sie wie beim Sputtern auf +2kV lag. Eine geringfügige horizontale Justierung des Strahls konnte durch die Absaugblenden (in Schlitzgeometrie) erfolgen. Trotz der Schlitzgeometrie war die zusätzliche Montage eines Kondensators zur Horizontalablenkung notwendig, da die durch die Ionenquelle gegebene Strahlrichtung stark von der Horizontalen abwich.

Erschwert wurde der Betrieb der Ionenquelle durch die Tatsache, daß der Druck in der Apparatur um etwa den Faktor 10 schlechter war als üblicherweise in Massenspektrometern. Die Folge waren vor allem bei den Eichmessungen mit Gasen Überschläge von der Ionenquelle gegen Erde, bei denen die Stromversorgung der Elektronenstoßionisation wiederholt zerstört wurde. Abhilfe brachte eine Abschirmung zwischen Quelle und Rezipientenwand, die mit letzterer durch einen hochohmigen Widerstand verbunden war. Hierdurch konnten zwar Überschläge nicht verhindert, aber die dabei auftretenden Ströme reduziert werden.

Bei den Energieverlustmessungen an Primärionen lag die Quelle auf Erdpotential und diente nur als Probenhalterung.

3.2.3 Die Strommessung

An dünnen Folien sind Strommessungen kaum möglich, da die durchtretenden Ionen darin ihren Ladungszustand erhöhen und so häufig negative Ströme gemessen werden.

Ferner lag bei den Sputtermessungen die Quelle auf +2kV, wodurch die gemessenen Ströme für ADC's kaum brauchbar sind. Als Ersatz für eine exakte Bestimmung des Targetstroms während der Messung wurde daher die Strahlstromdichte kurz vor dem Target mit einem schwenkbaren Faradaycup ermittelt. Ein Teil des Strahls wurde bereits davor durch einen weiteren Faradaycup gemessen, der gleichzeitig als letzte Blende diente. Er lieferte während der Messung das Signal zur Steuerung des ADC. Diese indirekte Strommessung ist nur dann sinnvoll, wenn das Verhältnis von Meßstrom zu Targetstrom während der Messung konstant bleibt. Diese Voraussetzung war immer dann gut erfüllt, wenn mit stark defokussiertem Ionenstrahl gearbeitet werden konnte. In einigen Fällen führte das Pulsen der Quelle jedoch auch zu Streuungen bei den Spektren.

Eine wesentlich genauere Kontrolle der Konstanz des Strahlstroms bot sich bei den Experimenten, die bei quasikonstantem Magnetfeld arbeiteten, wo der auf ein Meßblech im Analysatorrohr treffende Primärionenstrom als Monitorsignal für den ADC herangezogen werden konnte. Diese Meßmethode war für die Messungen der Sputterraten anwendbar, bei denen das Magnetfeld auf einen Peak fest eingestellt wurde, oder die Feldänderung nur wenigen Gauß entsprach.

3.2.4 Der Ionennachweis

Zum Ionennachweis diente ein offener Multiplier der Firma Valvo, der bei -4kV eine Verstärkung von über 10^7 lieferte. Dem Multiplier wurde der Vorzug gegenüber etwa einem Kanal-Elektronenvervielfacher (Channeltron) gegeben, da der Untergrund geringer und die Zählfläche größer ist. Die gesputterten Ionen trafen mit 6keV auf die Kathode des Multipliers (2keV Vorbeschleunigung, 4keV Nachbeschleunigung zur Kathode). Die Nachweiswahrscheinlichkeit für schwere Ionen dieser Energie liegt über 50%, ist aber für die einzelnen Ionen verschieden. Da die Experimente hauptsächlich aus Relativmessungen bestanden, ist dieser Effekt weitgehend ohne Bedeutung. Eine gewisse Verfälschung ist bei Bestimmung von Verhältnissen von Sputterausbeuten wie Al_2^+/Al^+ möglich. Eine Eichung der Mul-

tiplierempfindlichkeit in diesen Fällen konnte jedoch nicht durchgeführt werden, da die Ausbeuten an mehratomigen Bruchstücken zu gering für eine Strommessung ohne Multiplier waren, und geeignete Eichquellen auch nicht zur Verfügung standen. Da ferner keine exakten Theorien über die Sekundärelektronenemission bei diesen Bruchstücken vorhanden sind, wird allgemein eine gleichbleibende Ansprechwahrscheinlichkeit des Multipliers angenommen. Die durch die Folie abgebremsten Primärionen wurden mit einer Wahrscheinlichkeit von 100 % nachgewiesen, da in dem untersuchten Energiebereich ($\geq$ 50 keV) die Sekundärelektronenausbeute der benutzten Edelgasionen ≥ 1 ist.

Ein Hauptproblem der gesamten Untersuchungen war, ein befriedigendes Signal/Untergrund-Verhältnis zu erreichen. Bei einer Sättigungszählrate des Multipliers von $5 \cdot 10^5$ Imp/s un d einem Untergrund von etwa 1 Imp/s hätte diese bei $5 \cdot 10^5$ liegen können. Während sich dieser Wert auch bei den Eichmessungen mit Edelgasen ergab, konnte bei den Experimenten nur ein Verhältnis von $3 \cdot 10^3$ erreicht werden. Hierzu waren bereits umfangreiche Maßnahmen zur Unterdrückung von Streustrahlung notwendig. So waren vor und hinter dem Analysiermagneten Paare von Streublenden installiert, und die Wände des Analysatorrohres waren beidseitig mit kammartigen Streublechen versehen. Darüber hinaus war die Kathode des Multipliers elektrisch völlig abgeschirmt und hatte nach dem Einsetzen mehrerer Blenden nur noch einen Akzeptanzwinkel von wenigen Grad. Daß selbst diese aufwendigen Maßnahmen zu keinem besseren Ergebnis führten, muß als genereller Nachteil beim Transmissionssputtering gelten, da der ebenfalls in das Analysiersystem eindringende Primärionenstrahl immer einen erheblichen Untergrund verursacht.

3.2.5 Energieverlustmessungen

Der Versuchsaufbau für die Energieverlustmessungen der Ne-, Ar-, Kr-Ionen in Metallfolien ist in Abb. 3 dargestellt. Wie bereits erwähnt, lag hier die Targethalterung auf Erdpotential. Das Signal des Monitorcups wurde über einen

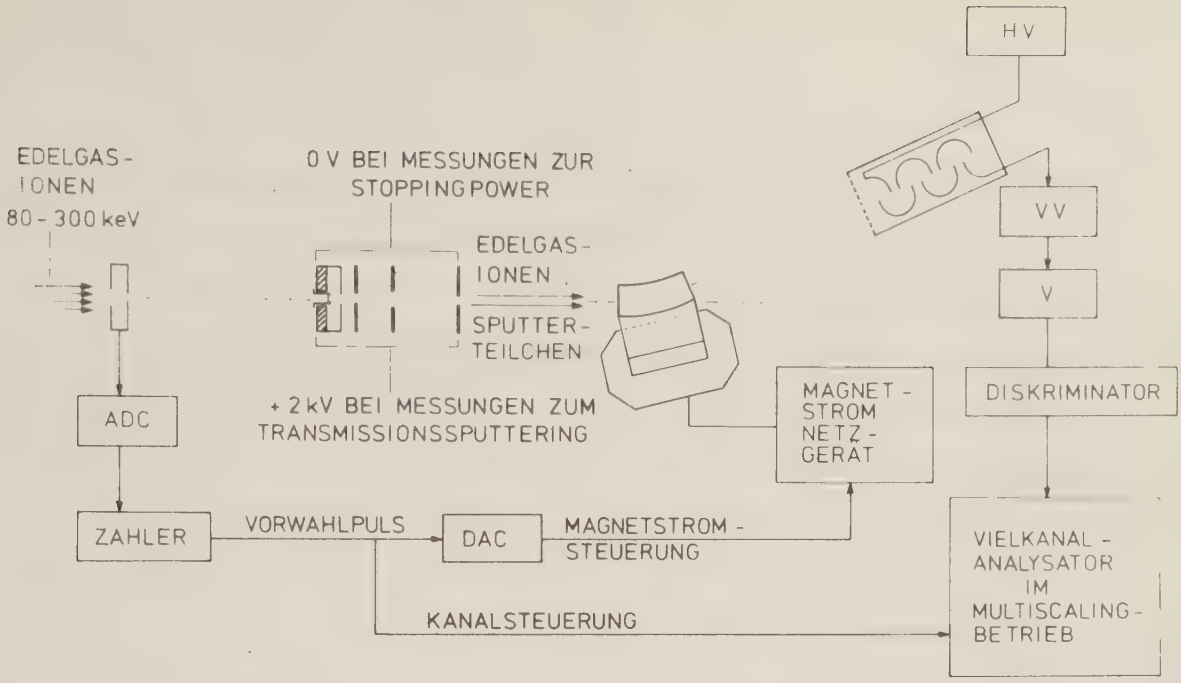


Abb. 3 : Meßanordnung für Energieverlust und Transmissionssputtering

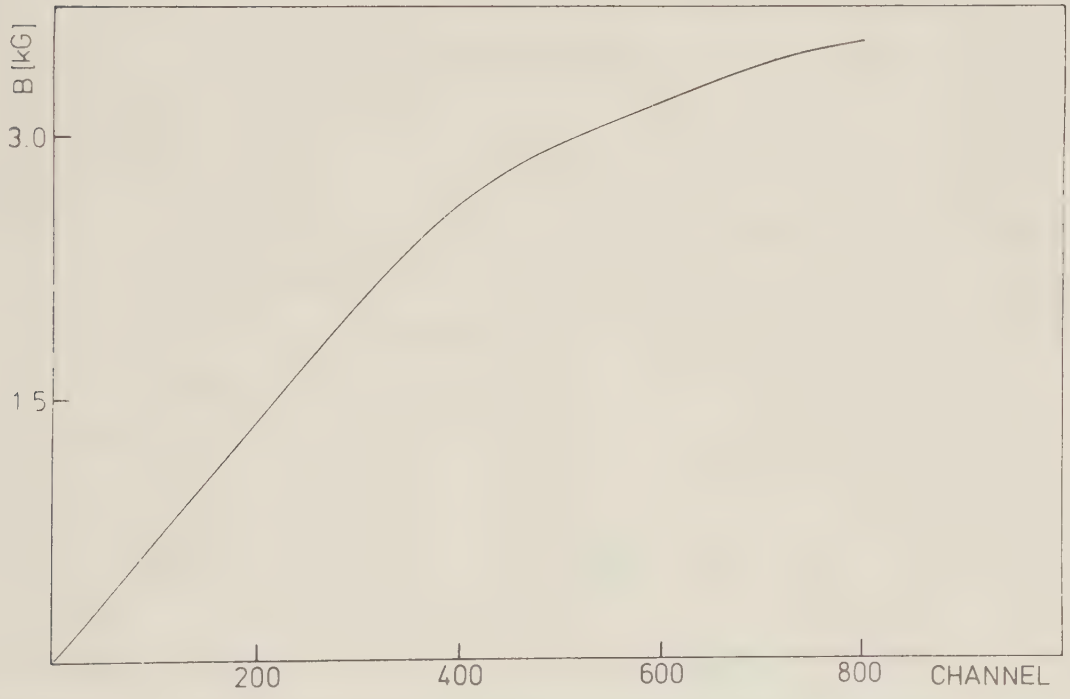


Abb. 4 : Kennlinie des Ablenkmagneten für die Energieverlustmessungen

Zähler mit Vorwahlpuls gegeben. Bei Erreichen der vorgegebenen Zählrate (Ladungsmenge) setzte dieser Vorwahlpuls die Steuerung eines Digital-Analog-Konverters um eine Einheit herauf und erhöhte so dessen Ausgangsspannung, die wiederum den Strom des Magnetnetzgerätes steuerte. Der Vorwahlpuls erhöhte gleichzeitig die Kanalnummer des ND 2200-Vielkanalanalysators (im Multiscaling-Betrieb) um eins. Dadurch bestand eine eindeutige Beziehung zwischen Magnetstrom - d.h. Feldstärke im Analysator - und Kanalnummer. Die Teilchen-Zählrate des Multipliers wurde in den Zähleingang des Vielkanalanalysators gegeben.

Die Magnetfeldstärke wurde mit Hilfe eines Protonenresonanzmeters bestimmt. Bei der in Abb. 4 gezeigten Kennlinie des Magneten handelt es sich um einen Polynomfit 9. Grades, der die Eichmessung um besser als 0.3% approximiert. Diese Genauigkeit der Approximation ist für die Bestimmung der Energie völlig ausreichend, da die typische Breite der einzelnen Energieverlustspektren im Vielkanalanalysator bei hundert Kanälen lag.

Die Energiemessung für einen 300-keV-He^+-Strahl, der nicht in einer Folie abgebremst wurde, zeigt Abb. 5. Der linke Peak entspricht He^{2+}-Ionen, die durch Ionisation von He^+ durch das Restgas im Strahlrohr entstanden sind. In Abb. 6 ist das Spektrum einer Messung von 150 keV Ar-Ionen nach Durchdringen einer 530 Å-Aluminiumfolie zu sehen. Der flache Peak links resultiert von Ionen mit der Ladung q = 4, der rechte Peak von Ionen mit q = 2. Die Abbildung zeigt rechts neben den flachen Peak der abgebremsten Teilchen noch die steileren Peaks der Ionen, die durch Löcher in der relativ dünnen Folie getreten sind. Die geringe Energieverteilung dieser Ionen, die jedoch größer ist als dem Auflösungsvermögen der Apparatur entspräche, dürfte durch die inelastischen Stöße zu erklären sein, die u.a. auch zur Ionisierung führten. Das Auftreten des direkten Peaks in den Spektren hatte den Vorteil, daß Veränderungen in der Spannungsregelung des Beschleunigers (s.o.) sofort bemerkt wurden. Die bei dem abgebildeten Spektrum deutlich auftretenden Schwankungen zeigen, daß das ADC-Signal des Monitorcups nicht immer in einem konstanten Verhältnis zum Strahlstrom stand.

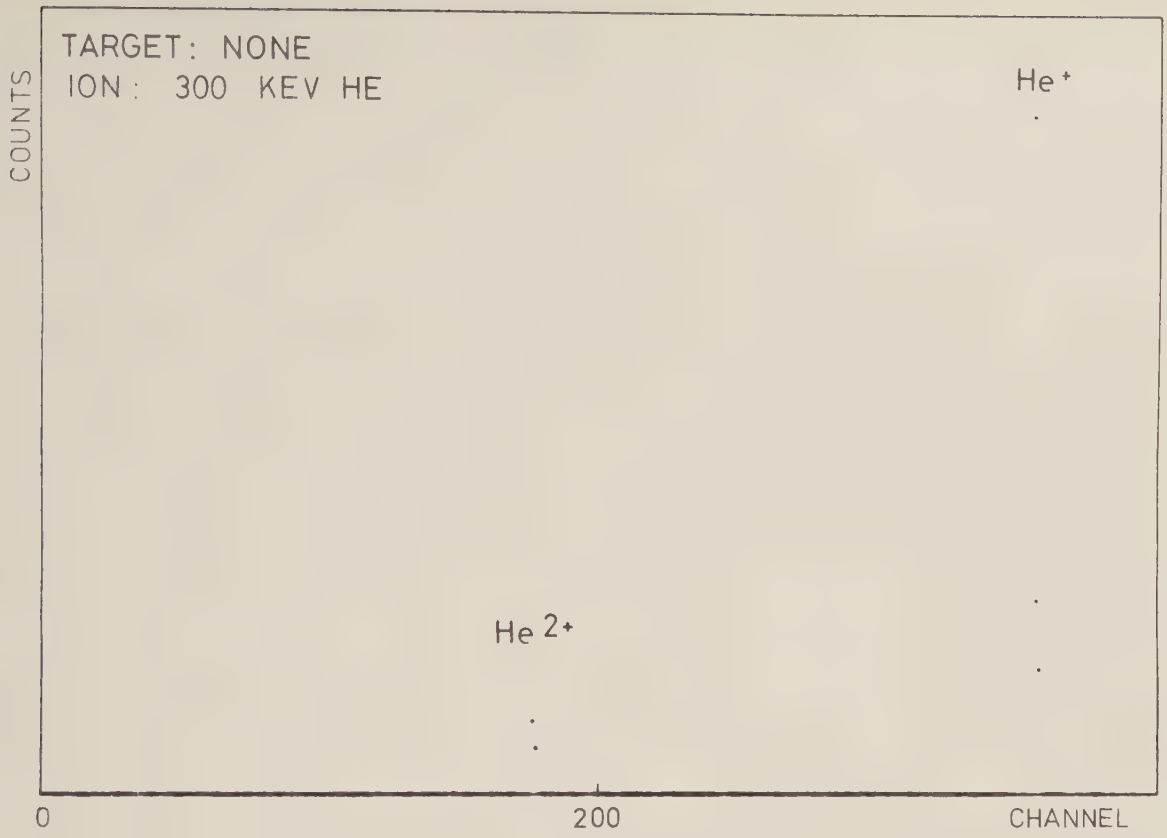


Abb. 5 : Vielkanalspektrum von 300 keV Helium-Ionen (ohne Target)

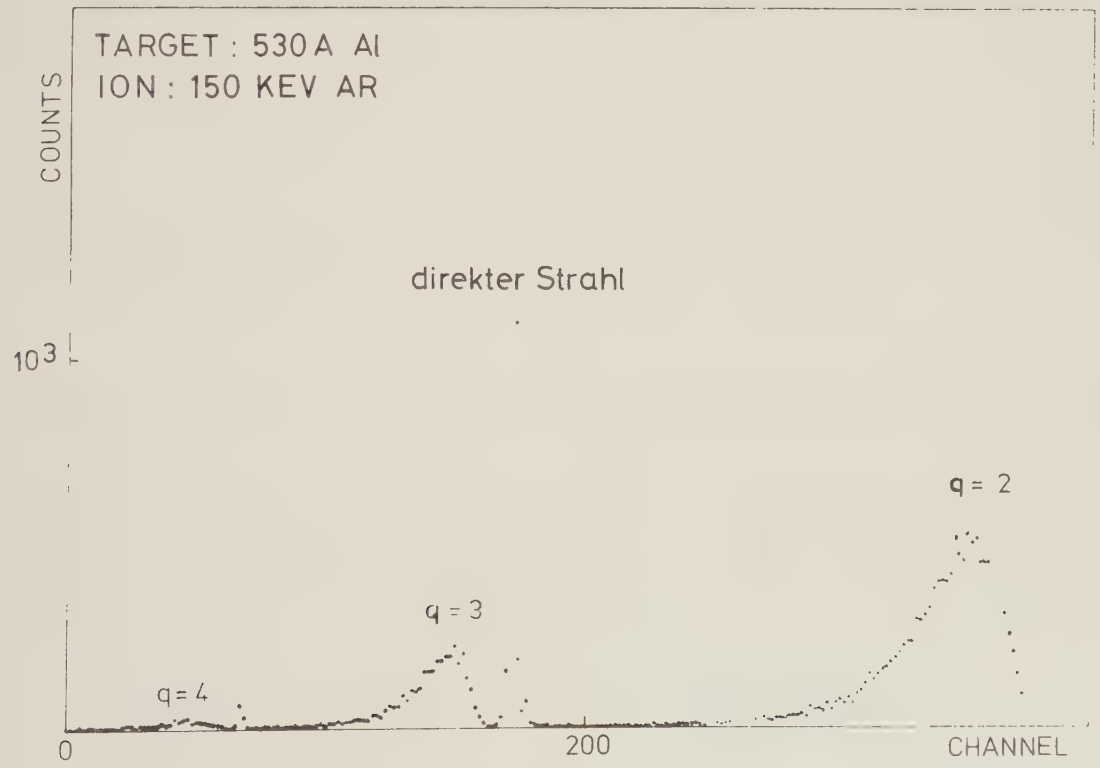


Abb. 6 : Vielkanalspektrum eines 150-keV-Argon-beams nach Durchdringen einer 530-Å-Aluminiumfolie

3.2.6 Messungen zum Transmissionsputtering

Der Versuchsaufbau unterscheidet sich nur geringfügig von dem für die Energieverlustmessungen (s. Abb. 3). Für diese Messungen wurde ein anderes Magnetstromnetzgerät benutzt, das für niedrige Ströme eine größere Einstellgenauigkeit aufwies. Wie die hiermit aufgenommene Kennlinie des Magneten zeigt (Abb. 7), war die Stromsteuerung bei diesem Gerät jedoch nicht linear.

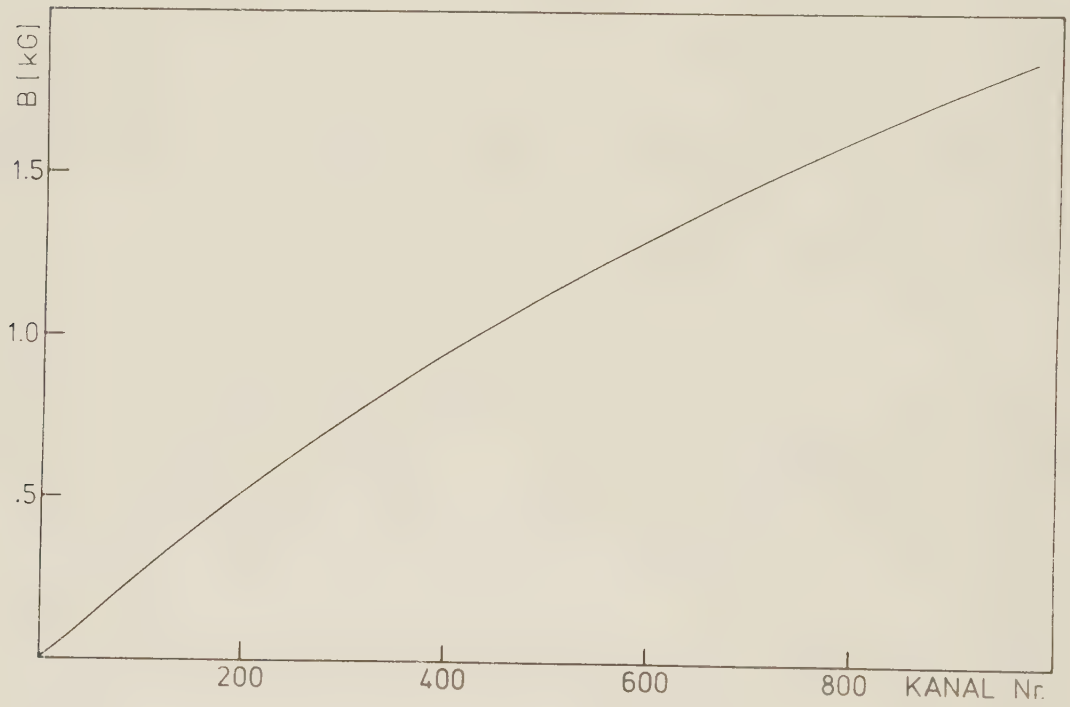


Abb. 7 : Kennlinie des Ablenkmagneten für Transmissionssputtering-Experimente

Die abgebildete Kennlinie basiert wiederum auf einem Polynomfit 9. Grades, dessen Genauigkeit besser als 0.15% war. Ein Massenspektrum, das bei +2kV Quellenspannung von einem Gasgemisch aufgenommen wurde, gibt Abb. 8 wieder. Anhand der Krypton-Peaks in Abb. 9 läßt sich das Auflösungsvermögen A

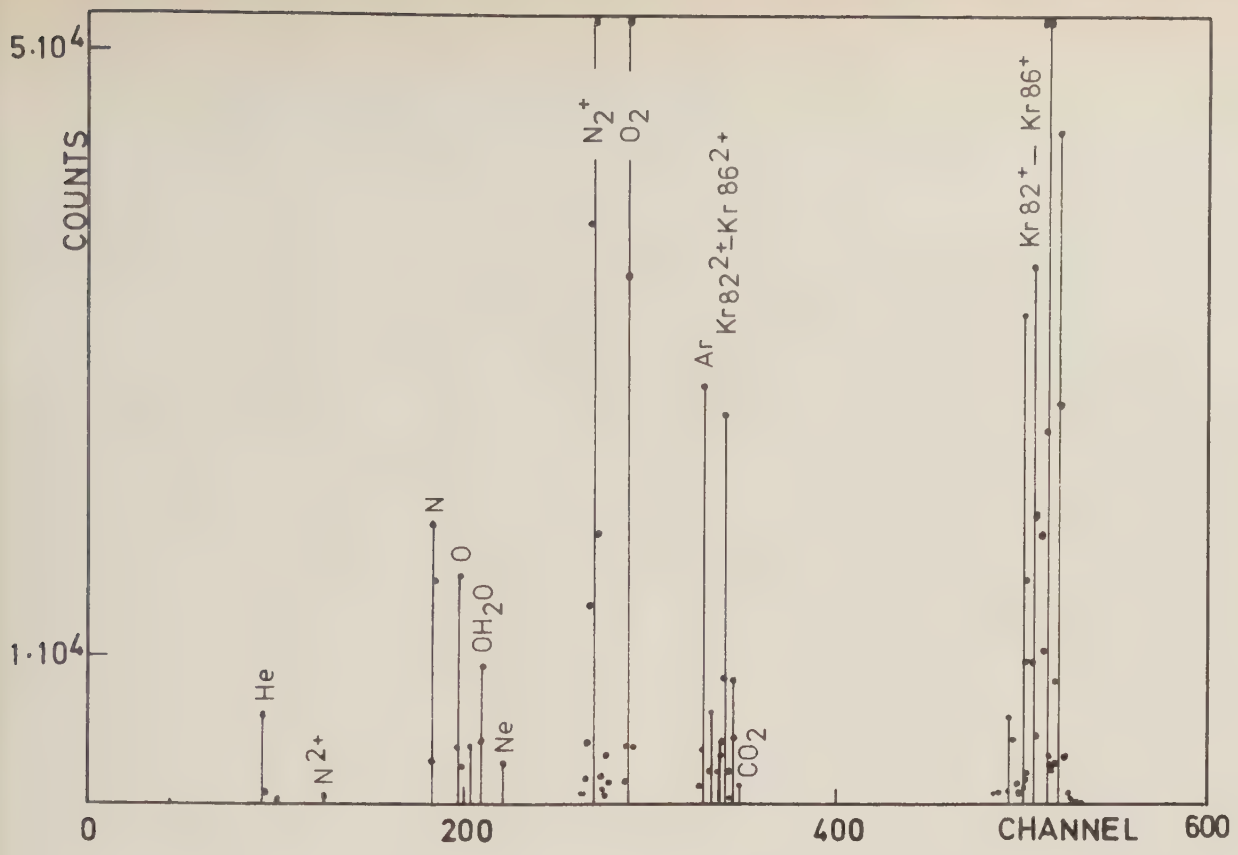


Abb. 8 : Betrieb der Meßapparatur als Massenspektrometer bei + 2 kV Ionenquellenspannung: Testspektrum von Gasen

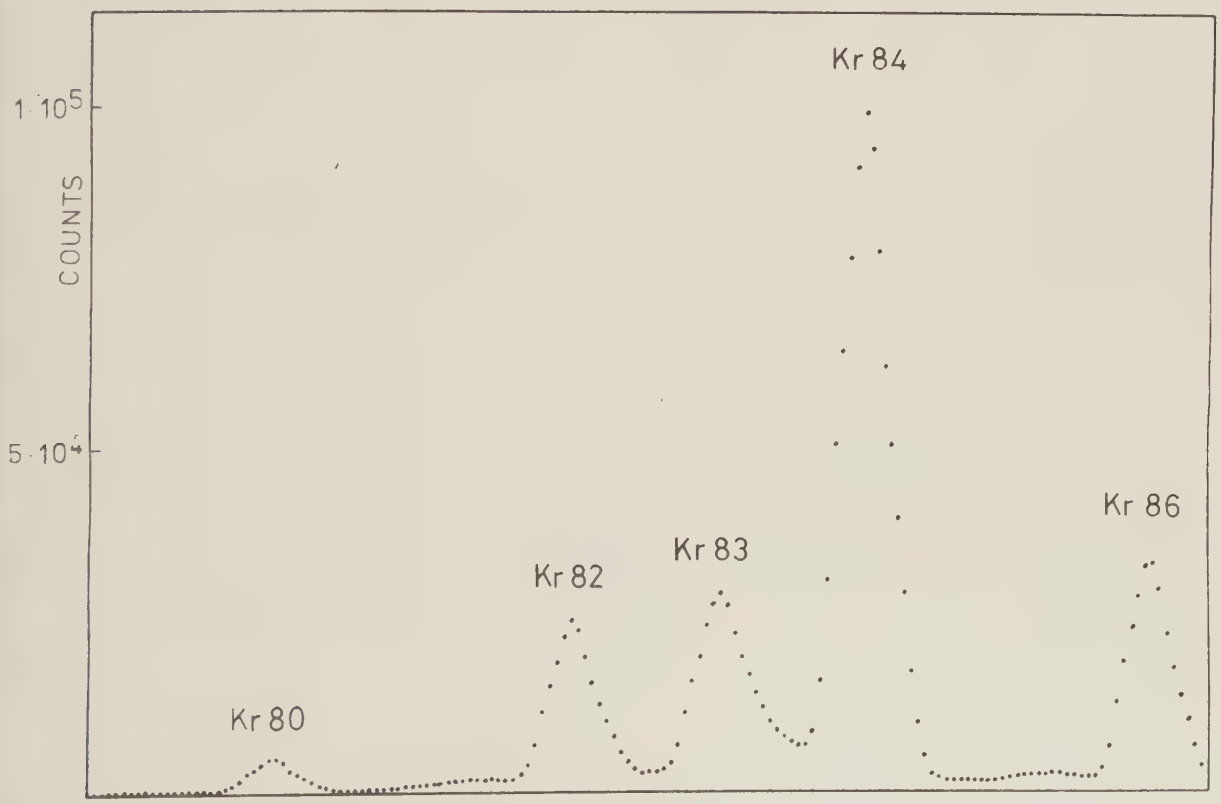


Abb. 9 : Massenanalyse von Krypton (Massenintervalle 5x gespreizt gegenüber der Kennlinie in Abb. 7)

des Spektrometers abschätzen: $\Delta M/M$ liegt bei etwa 330. Daß diese hier vor allem durch Ausblenden und nicht durch Fokussierung erreichte Auflösung noch wesentlich hätte gesteigert werden können - allerdings bei Verlust von Zählrate - zeigt die Dreiecksform der Massenpeaks; denn gerade diese Form entsteht, wenn ein Parallelstrahlbündel an zwei Schlitzblenden gleicher Größe vorbeigeschwenkt wird, deren optische Achse auf den Drehpunkt des Strahls zeigt. Die in Abb. 9 zu beobachtende geringe Asymmetrie der Peaks dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die von außen nicht verstellbaren Blenden nicht exakt auf die Mitte des aus dem Magnetfeld tretenden Strahlenbündels justiert waren. Da die Halbwertbreite der Eichpeaks nur etwa 5% der Breite der Sputterpeaks ausmachte, ermöglichte das Analysiersystem eine zufriedenstellende Messung der Energieverteilungen der Metallionen.

Die Bestimmung der Energieverteilung der Sputterteilchen anhand des Impulsspektrums ist insofern kritisch, als die Messung an um 2 kV nachbeschleunigten Ionen erfolgt. Bei einer derartigen Nachbeschleunigung ist darauf zu achten, daß die Ionen nicht energieselektiv in den registrierten Raumwinkel emittiert werden. Um so eine Verfälschung des Energiespektrum zu vermeiden, wurde dieIonenquelle ohne Absaugpotential betrieben, welches niederenergetische Ionen aus größeren Raumwinkeln beschleunigt hätte als Ionen mit höherer Energie. Ferner wurde der Raumwinkel der Teilchen, die überhaupt das Quellengehäuse verlassen konnten, relativ klein gehalten. Die verwandte Ionenquelle A N 4 ist hierfür gut geeignet, da die Schlitzbreite der Blenden mit dem Abstand von der Austrittsblende zunimmt (s. Abb. 10). Auf diese Weise ist eine vom Entstehungsort der Ionen radiale Beschleunigung in der Separationsebene gewährleistet. Testmessungen mit verschiedenen Beschleunigungspotentialen zeigten so keine Veränderung der Energiespektren. Es kann daher angenommen werden, daß die tatsächlichen Energieverteilungen bestimmt wurden.

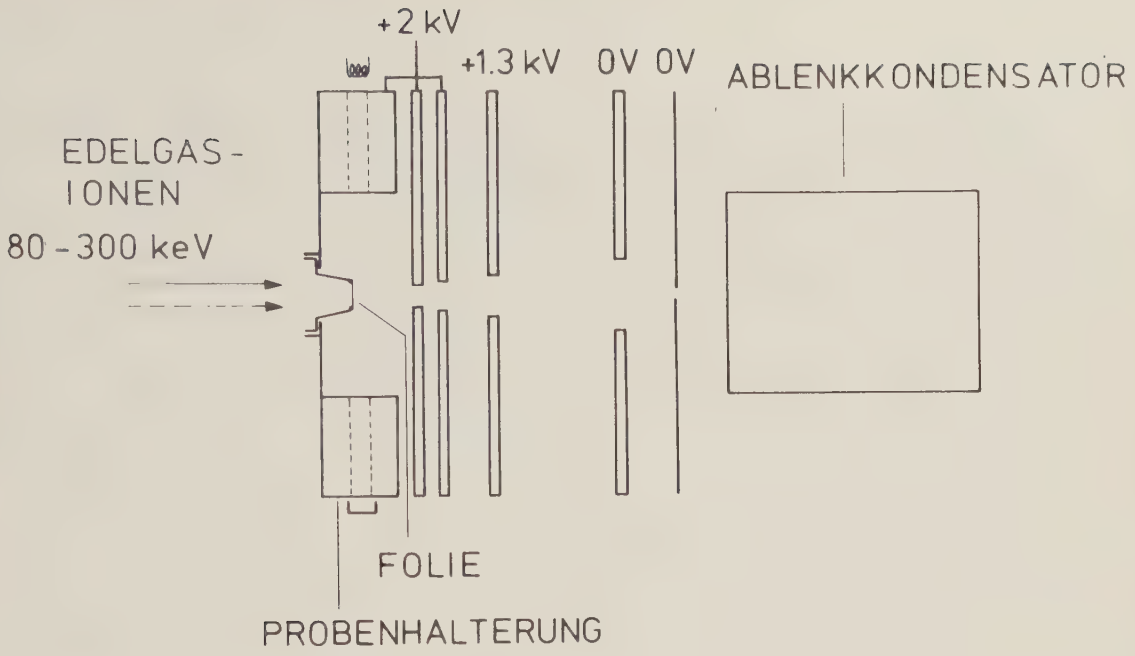


Abb. 10 : Ionenquelle AN 4 von VARIAN MAT (modifiziert)

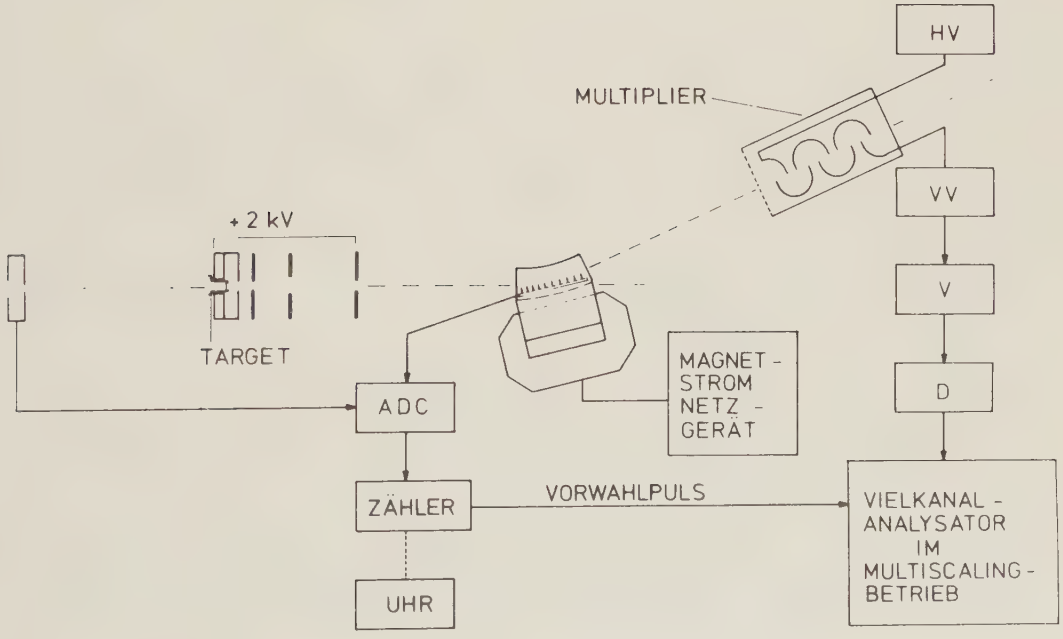


Abb. 11 : Meßanordnung für die Absolutbestimmungen zum Transmissionssputtering

Ein Nachteil dieser einparametrigen Messung ist darin zu sehen, daß der Nullpunkt der Energiespektren nicht genau bestimmt werden kann. So entsprach z.B. für den Aluminiumpeak der Übergang von einem Kanal des Spektrums zum nächsten Kanal bereits einer Energiedifferenz von 13eV, d.h. die Lage des Peakmaximums war nur bis ca. 6eV genau definiert. Eine weitere Spreizung des Massenebreichs gegenüber der Einstellung bei Abb. 9 brachte hier keine Verbesserung, da das Energieauflösungsvermögen bereits auch etwa 6eV betrug ($E/\Delta E = \frac{v}{2\,\Delta v} = \frac{m}{2\,\Delta m} = A/2$). Eine exakte Festlegung des Energienullpunkts wäre durch Gegenpotentiale möglich gewesen, nur hätte diese zweiparametrige Messung die Lebensdauer der Folien überfordert. Darüber hinaus ist durch zahlreiche Experimente (s.z.B. [39])zum Reflexionssputtering bekannt, daß das Maximum der Energieverteilung unterhalb der Bindungsenergie liegt. In Anbetracht der hier möglichen Meßgenauigkeit ist es zulässig, den Nullpunkt der Energieverteilung ins Peakmaximum zu legen, zumal wesentliche Unterschiede im Energiespektrum beim Transmissionssputtering ohnehin erst jenseits von 100 eV zu erwarten sind.

Ungefähre Bestimmungen von Absolut-Sputterraten wurden an Cu- und Ag-Oberflächen durchgeführt, die auf Al-Folien gedampft wurden. Aluminium wurde auf Grund seiner guten Haltbarkeit beim Ionenbeschuß als Trägermaterial gewählt. Das in Abb. 11 skizzierte Experiment basiert auf folgendem Gedanken: während der Abtragung z.B. der Cu-Oberfläche einer Al-Schicht sollte im Massenspektrometer die zeitliche Veränderung des Cu-Peaks beobachtet werden. Solange die genannte Oberfläche der Schicht noch mit Kupfer bedeckt war, konnte man eine gleichbleibende Peakhöhe erwarten, die erst dann stärker abnehmen sollte, wenn Teile der Al-Folie bereits frei von Kupfer waren. Die Dichte des Strahlstroms wurde vor der Messung mit Hilfe des einklappbaren Faradaycups ermittelt. Während des Versuchsablaufs wurde das Magnetfeld um den Bereich des Cu-Peaks geringfügig variiert. Hierdurch wurden etwaige Instabilitäten des Magnetfeldes ausgeglichen.

Der Monitorstrom auf der isolierten Streublende im Analysator bot des weiteren die Gelegenheit, die Summe von Reflexions- und Transmissionssputterrate abzuschätzen. Je größer die Schichtdicke der in diesem Fall benutzten Cu-Folie war, desto stärker wurde der Primärionenstrom gestreut, d.h. desto geringer war der Ionenstrom im Analysatorrohr. Daher konnte die zeitliche Veränderung des Monitorstroms als Maß für die verbliebene Schichtdicke dienen. Bei diesem Experiment wurde der Magnet auf den niederenergetischen Bereich des Cu-Peaks eingestellt und die Zählrate der Cu-Ionen wiederum auf den Eingang des Vielkanalanalysators im Multiscaling-Betrieb gegeben. Der mit dem ADC gekoppelte Zähler wurde auf einen festen Wert eingestellt, so daß bei konstanter Cu-Sputterrate und steigendem Monitorstrom eine monoton abfallende Meßkurve zu erwarten war. Es muß betont werden, daß alle hier beschriebenen Möglichkeiten zur Absolutmessung bereits vom Meßprinzip her lediglich ein ungefähres Maß für die betreffenden Größen darstellen. So werden bei der ersten Methode eigentlich nicht Sputterraten für z.B. Silber gemessen, sondern eben nur für Silberoberflächen auf Aluminium. Im zweiten Fall ist die Annahme einer schichtdickenunabhängigen Sputterrate nicht ganz exakt.

3.3 Die Targetfolien

Die verschiedenen Metallfolien wurden durch Aufdampfen hergestellt. Als Träger dienten Glas- bzw. polierte Quarzplättchen, die mit einer dünnen Seifenschicht versehen waren, um die Metallfilme in Wasser ablösen zu können. Es wurde an zwei Aufdampfanlagen gearbeitet, das Vakuum während des Aufdampfvorgangs lag bei 10^{-5} bzw. 10^{-6} Torr. Der Aufdampfvorgang dauerte typisch einige Minuten. Die Dicken der Aufdampfschichten wurden entweder durch einen Schwingquarz während des Bedampfens gemessen oder anschließend durch Wägung ermittelt. Um auch beim Wiegen eine größere Genauigkeit zu errei-

chen, wurden Flächen von etwa 17 cm^2 bedampft und die geometrische Verteilung der Schichtdicke photometrisch ermittelt. So ließen sich die Schichten von 500 - 1500 Å Dicke bis auf 10 Å genau bestimmen. Da die Handhabung und Halterung so dünner Metallfilme recht schwierig ist, wurde die Probenhalterung vom Elektronenmikroskop der Firma Siemens übernommen, für die einige den Umgang mit den Proben erleichternde Instrumente erhältlich sind. Auf diese Weise konnten die Folien in der gleichen Halterung zusätzlich im Elektronenmikroskop untersucht werden.

Die Folien, die - auf der Wasseroberfläche treibend - auf Ringe mit 2 mm Innendurchmesser aufgefangen wurden, waren zwar relativ eben, aber nicht glatt gespannt. Bereits nach kurzem Ionenbeschuß begannen sie sich jedoch im Bereich des Strahls zu spannen, wobei vom Rand des bestrahlten Bereichs aus kleinste, sternförmig angeordnete Falten nach außen liefen. Diese Strukturveränderung der Folie machte sich im Elektronenmikroskop allerdings nicht bemerkbar. In welchem Maße sich die Temperatur der Folie bei Ionenbeschuß erhöhte, wurde nicht festgestellt. Aber auch bei Stromdichten, die um den Faktor 5 über dem üblichen Arbeitsbereich lagen, konnte kein Glühen der Folie beobachtet werden. Die Haltbarkeit der Folien war abhängig von der Art des Metalls, der Schichtdicke sowie von Energie und Masse der Ionen. Al-Folien waren mit Abstand am widerstandsfähigsten (typische Lebensdauer: $5 \cdot 10^{16}$ Ionen/cm^2), die zulässige Ionendosis ging in der Reihenfolge Kupfer, Silber, Gold, Nickel auf etwa 10 % zurück. Bei Messungen mit Neon hielten die Folien etwa doppelt so lange wie bei Argon und viermal so lange wie bei Krypton. Die Lebensdauer war deutlich ein Maß für die nukleare Stoppingpower der Ionen bei der betreffenden Energie, d.h. mit zunehmender Energie stieg die zulässige Ionendosis an. Zerstört wurden die Folien offensichtlich durch innere Spannungen, da sich bei allen defekten Proben deutlich Risse zeigten. Somit dürfte die Lebensdauer der Schichten in etwa ein Maß für die Akkumulation dieser inneren Spannungen sein.

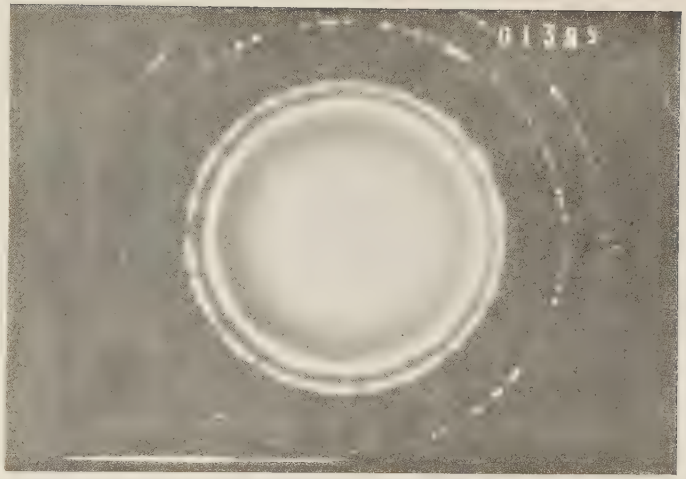
In Abb. 12 sind einige Elektronenbeugungs-Diagramme der Metallfolien zusammengefaßt. Diese Aufnahmen wurden kristallographisch nicht näher ausgewertet. Man sieht jedoch, daß keine der Folien eigentlich amorph war. Bemerkenswert ist, daß Schichten, die auf einen unter Rotlicht eingetrockneten Seifenfilm gedampft wurden (Abb. 12 c und d), deutlich weniger amorph sind als jene (Abb. 12 a und b), bei denen eine wasserlösliche "Schmiere" benutzt wurde. Um die Sputtermessungen möglichst nicht von Kristalleffekten beeinflussen zu lassen, wurden nur Schichten ohne ausgeprägte Kristallstrukturen untersucht. Eine geringfügige Verschmierung der Struktur war erst nach einer Ionendosis festzustellen, die im Bereich der Folienlebensdauer lag.

4 Ergebnisse der Energieverlustmessungen

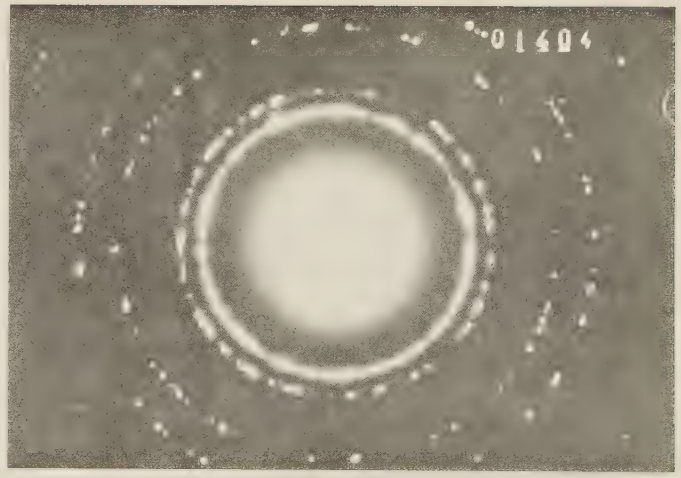
4.1 Allgemeine Diskussion der Spektren

Einige typische Beispiele der Vielkanalanalysator-Spektren sind in den Abbildungen 13 - 15 wiedergegeben. Die Zeichnungen beginnen nicht im ersten Kanal der Spektren, sondern etwa bei Kanal 150, da in den Anfangskanälen keine Stoppingpower-Peaks mehr auftraten. Das in Abb. 13a dargestellte Neon-Spektrum zeigt Peaks mit gaußähnlicher symmetrischer Energieverteilung. Das Argon-Spektrum in Abb. 13b weist demgegenüber eine breitere und stärker asymmetrische Energieverteilung auf. Diese Messung zeigt, daß sich bei größeren Energieverlusten die Verteilungen für verschiedene q-Werte im Vielkanalspektrum überlagern können. Da sich die Stoppingpower jedoch aus der Gesamtverteilung ableitet, läßt sich in derartigen Fällen kein Wert für s i e angeben. Die Höhe der Peaks entspricht der Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des betreffenden Ionisierungsgrades.

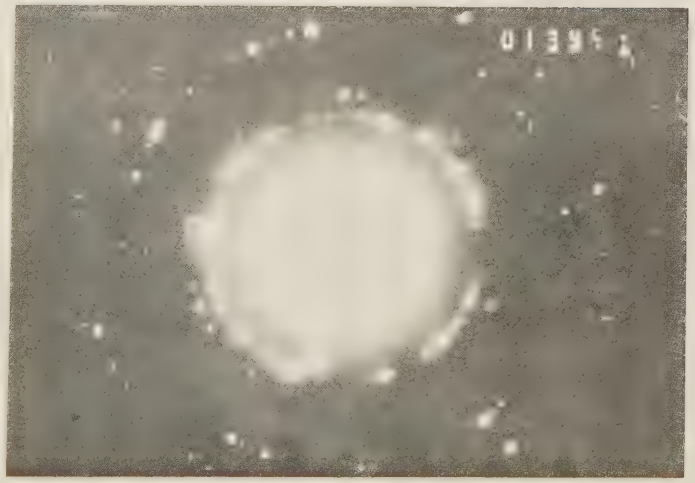
Einige Messungen, bei denen Abweichungen von der gaußähnlichen Energieverteilung beobachtet wurden, zeigen die Abbildungen 14 und 15. An diesen Messungen fällt vor allem auf, daß die Peaks für die einzelnen q-Werte eine Struk-



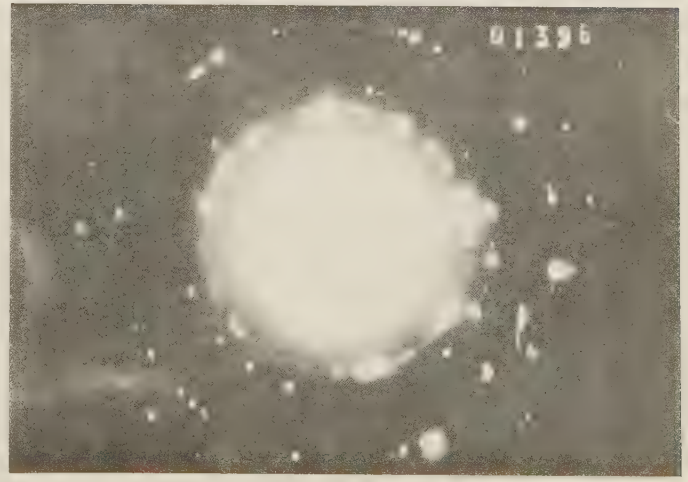
12a



12b

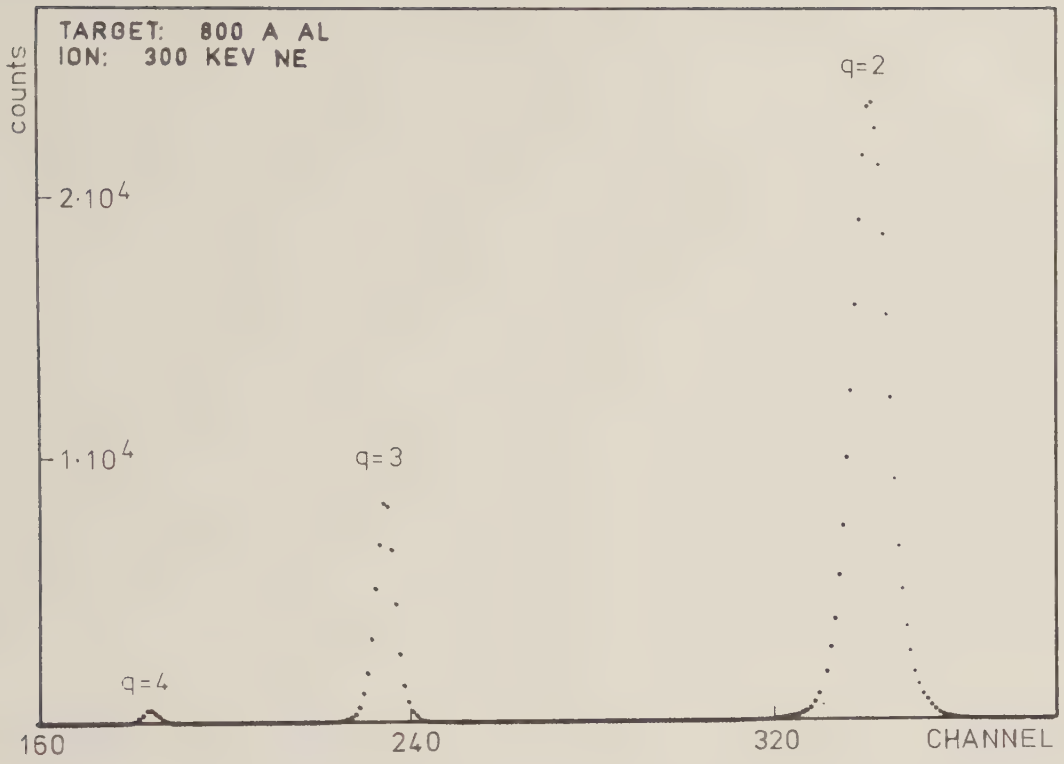


12c

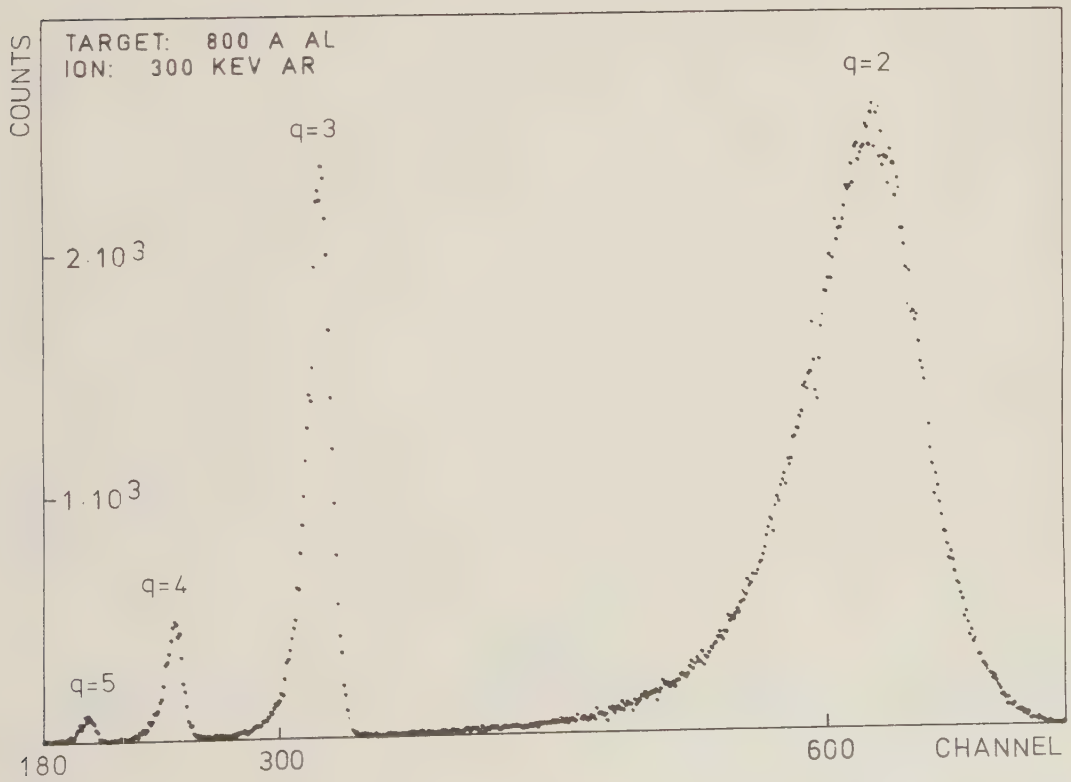


12d

Abb. 12 : Elektronenbeugungsdiagramme von Aluminiumfolien
a) d = 800 Å, b) d = 530 Å, c) d = 800 Å, d) d = 800 Å

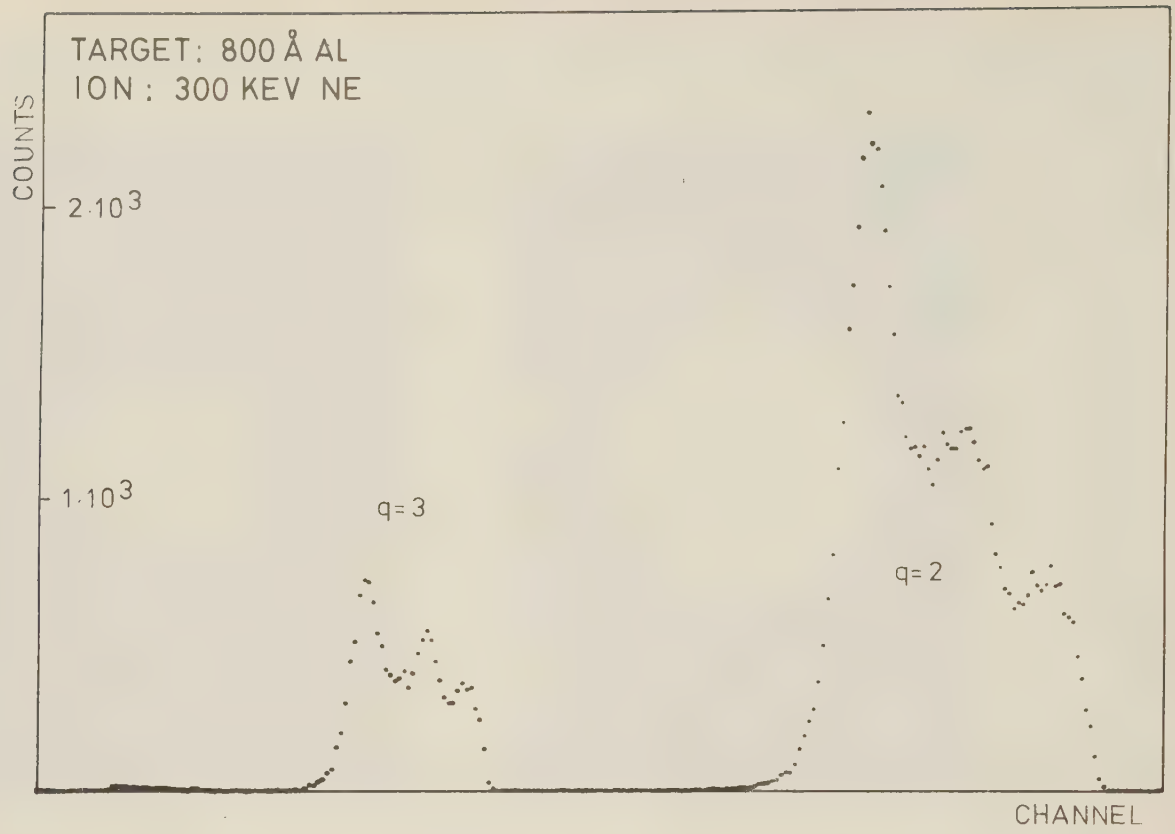


13a

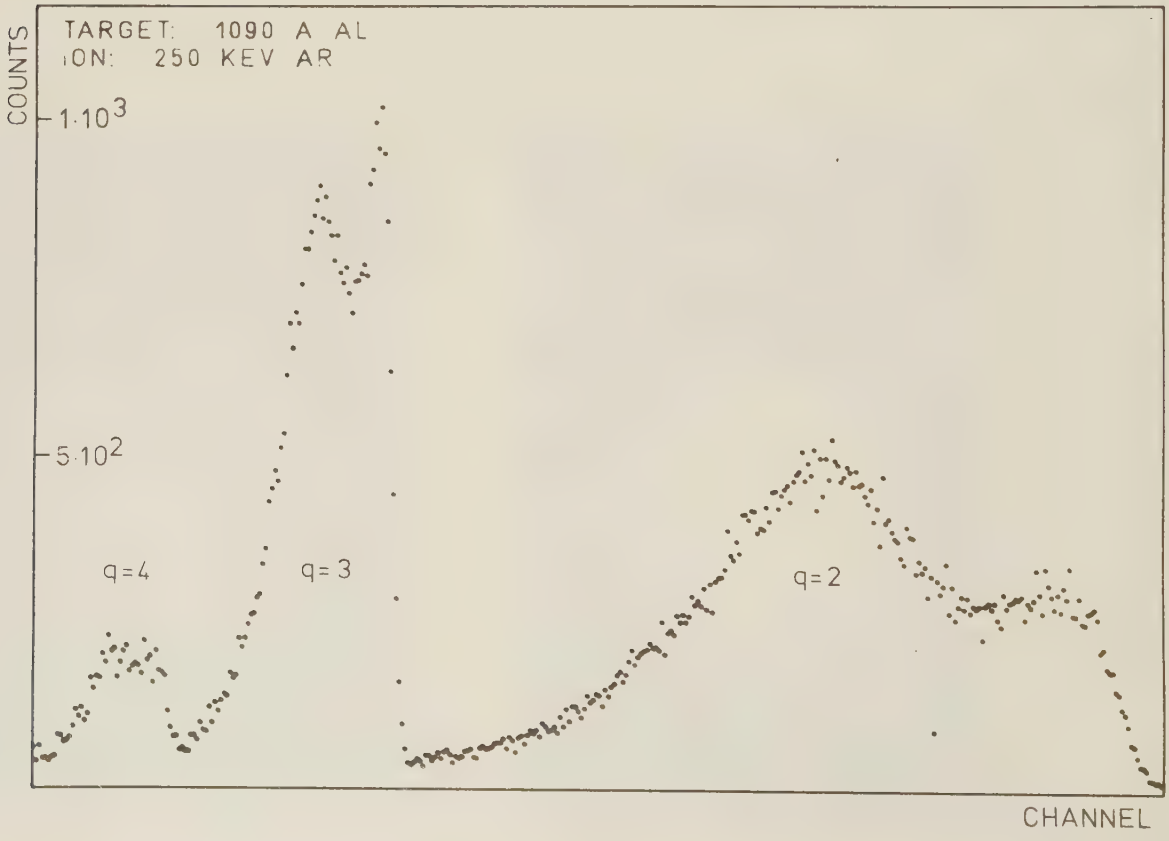


13b

Abb. 13: Vielkanalspektren zu den Energieverlustmessungen, die gaußähnliche Energieverteilungen ergaben

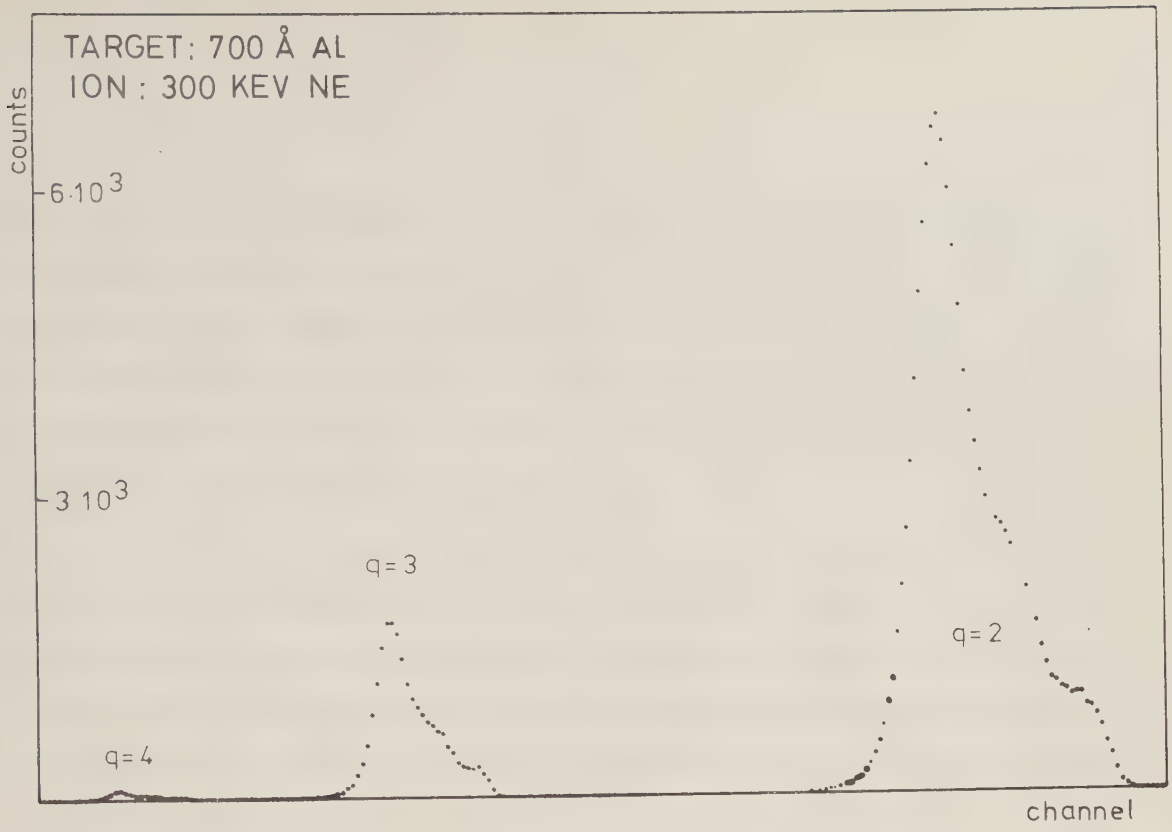


14a

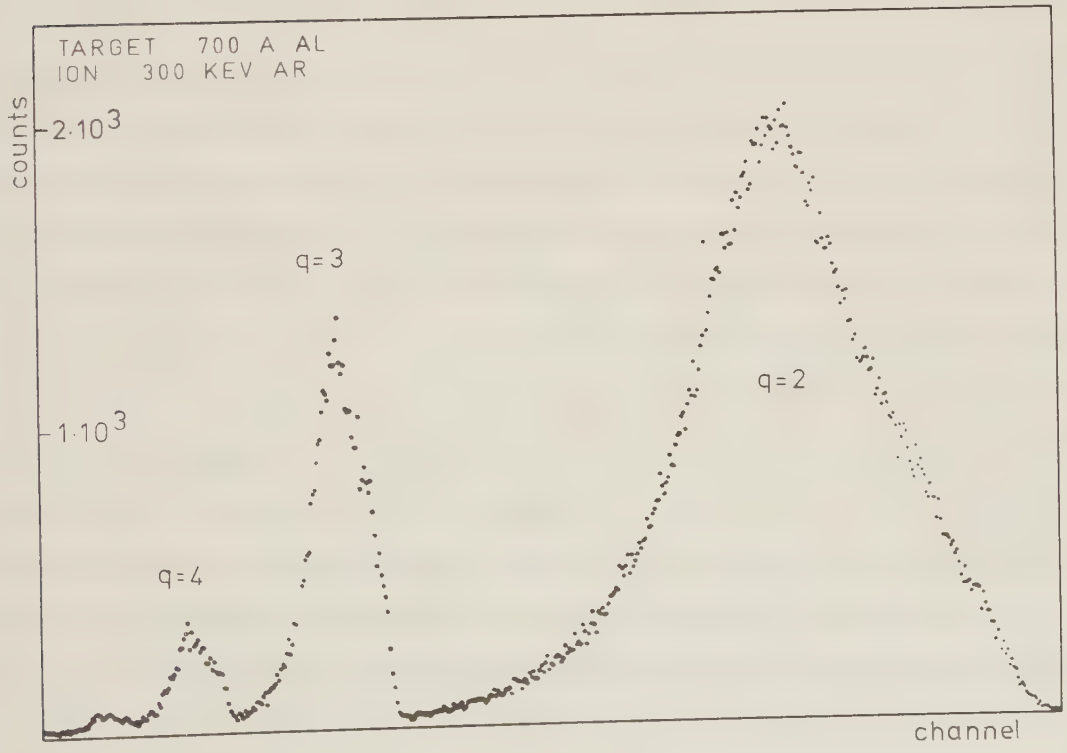


14b

Abb. 14: Vielkanalspektren zu den Energieverlustmessungen, die deutliche Abweichungen gegenüber einer gaußähnlichen Energieverteilung ergaben



15a



15b

Abb. 15: Vielkanalspektren von geringfügig anomalen Energieverteilungen

tur aufweisen. So waren beim Neon immer drei, beim Argon zwei Einzelpeaks für jedes q zu beobachten, wenn die Ionen in einer Aluminiumfolie abgebremst wurden. Mehrfachpeaks dieser Art wurden auch an Gold-, Kupfer und Nickelfolien für Neon aufgenommen. Vergleichsmessungen mit Argon konnten hier nicht durchgeführt werden, da die Folien zu schnell zerstört wurden. Charakteristisch für diese Folien war, daß die Peaks im Gegensatz zu Aluminium nur aus zwei Einzelpeaks bestanden. Da diese Mehrfachpeaks nicht mit einer amorphen Folie in Einklang zu bringen waren, wurden diese mit Hilfe der Elektronenbeugung untersucht. So zeigten Schichten mit einem Beugungsbild wie in Abb. 12a und b gaußähnliche Peaks, Schichten gemäß Abb. 12c entsprachen Spektren nach Abb. 15, und Schichten wie in Abb. 12d lieferten Spektren von der Art der Abb. 14. Je stärker also das Beungungsbild einer Schicht von dem eines amorphen abwich, desto ausgeprägter war die Struktur der Mehrfachpeaks. Es kann daher angenommen werden, daß das Auftreten dieser Peakformen durch die Kristallstruktur der Folien bedingt ist. Deutlich war die Struktur an Folien, die auf getrocknete Seifenfilme gedampft waren, ferner nahm sie mit steigender Dicke zu.

Die Auswertung der Spektren bezog sich vor allem auf Energieverlust und -straggling. Für anomale Peaks war die Berechnung dieser Größen nicht sinnvoll, da Vergleiche mit theoretischen Werten gegenstandslos sind, solange die Entstehung der Pealformen nicht genau geklärt werden kann. Die Vielkanalspektren $Z(K) = P(K) \cdot \Delta K$ (Z = Impulse im k-ten Kanal, ΔK = Breite des k-ten Kanals, $P(K)$ = Verteilung der Zählimpulse) wurden mit Hilfe der Beziehung $\Delta E \sim B^2 \cdot \Delta K$ in Energieverteilungen $P(E)$ umgerechnet. Die normalen Peaks wurden durch das Produkt einer Gaußfunktion mit einem Polynom neunten Grades gefittet, um zu einer übersichtlicheren Darstellung zu gelangen. Dieser spezielle Fit wurde gewählt, da die Edgeworth-Entwicklung [27] bis $n = 5$ gerade eine derartige Funktion liefert, für deren Parameter sich aus den Momenten der Meßwertverteilung in einfacher Weise Anfangswerte bestimmen ließen. Diese Anfangswerte waren so gut, daß ein

Fit für ca. 100 Meßpunkte auf der Rechenanlage S 4004/151 nur wenige Sekunden benötigte. Einige Beispiele für die Güte des Fits sind in den Abbildungen 16 - 17 gegeben. In Abb. 18 sind die Energieverlustkurven für verschiedene q-Werte gezeichnet. Die Darstellungen zeigen, daß die Funktionen einen im Rahmen der Fit-Genauigkeit gleichen Verlauf haben und die gleichen Werte für die Stoppingpower ergeben.

4.2 Energieverluste von Edelgasionen in Metallfolien

Im folgenden werden Energieverluste nur anhand der Spektren bestimmt, die keine durch die Kristallstruktur der Folien beeinflußte Peakstruktur zeigten, und bei denen mit Hilfe des nicht abgebremsten direkten Strahls eine genaue Eichung der Ionenenergie möglich war.

Abb. 19 stellt die Energieverluste von Argon-Ionen in 530 Å bzw. 800 Å dicken Aluminiumfolien als Funktion der Ionenenergie dar. In Tabelle 1 sind die entsprechenden Werte für das Energiestraggling aufgenommen. Messungen an dickeren Folien wurden nicht aufgeführt, da sich hierbei die Energieverteilungen für die einzelnen Ladungszustände bereits überlappen. Darüber hinaus wiesen diese dickeren Folien besonders häufig Einflüsse der Kristallstruktur auf. Die eingetragenen Meßwerte für den Energieverlust $\triangle E$ sind über die gemessene Verteilung gemittelt, die für das Energiestraggling sind die zweiten Momente der Verteilung mit $E_o - \triangle E$ als Mittelwert. In Abb. 19 ist weiterhin der Verlauf von nuklearem und elektronischem Energieverlust (Formeln 8 bzw. 12) angegeben. Sie zeigt, daß für die 530 Å-Folie die gemessenen Energieverluste durch elektronische Abbremsung sowohl hinsichtlich des Betrages als auch des Verlaufs als Funktion der Energie zu erklären sind, während bei der 800 Å-Folie nur die Energieabhängigkeit der Theorie entspricht. In Abb. 19a ist ferner ein $\triangle E$-Wert gezeichnet, der sich aus Messungen von Teplova et al. [28] für die elektronische Stoppingpower von 3.3 MeV Argonionen nach Umrechnung auf 250 keV gemäß der Beziehung $S_e \sim E^{1/2}$ ergab. Die gute Übereinstimmung mit den übrigen Meßpunkten

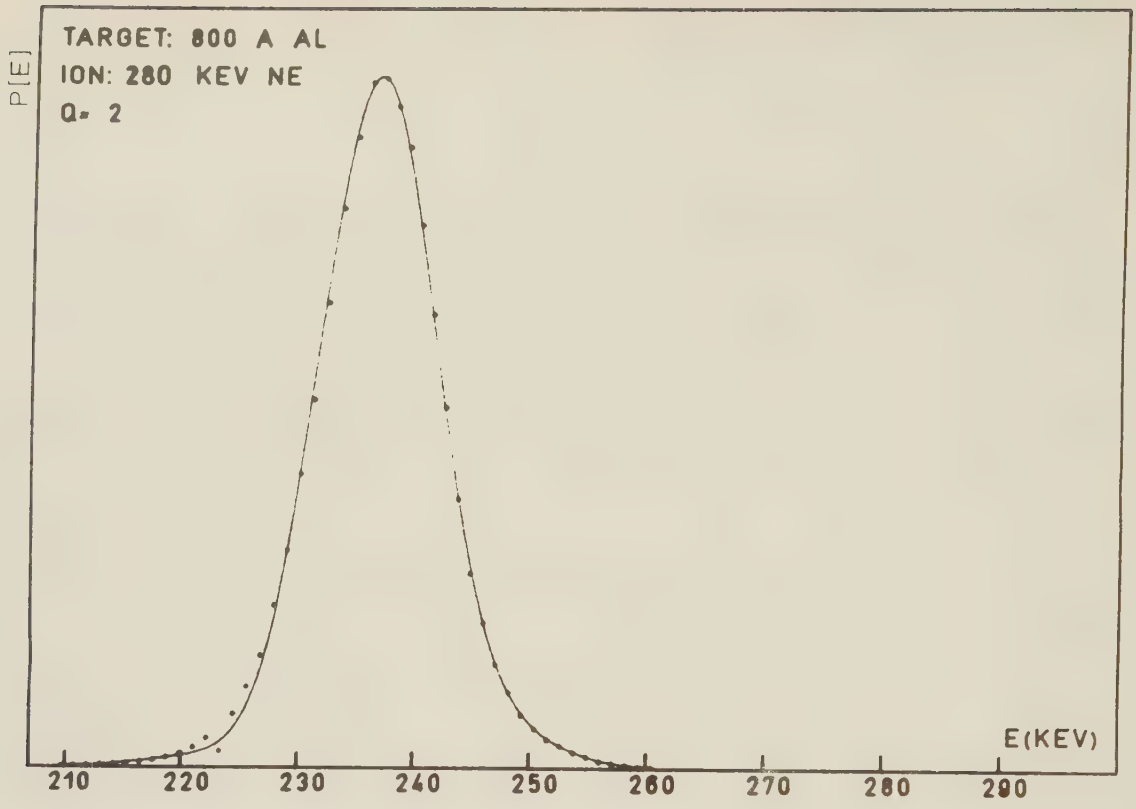


Abb.16 : Fit eines Energieverlustspektrums für 280-keV-Neon in 800 Å Aluminium

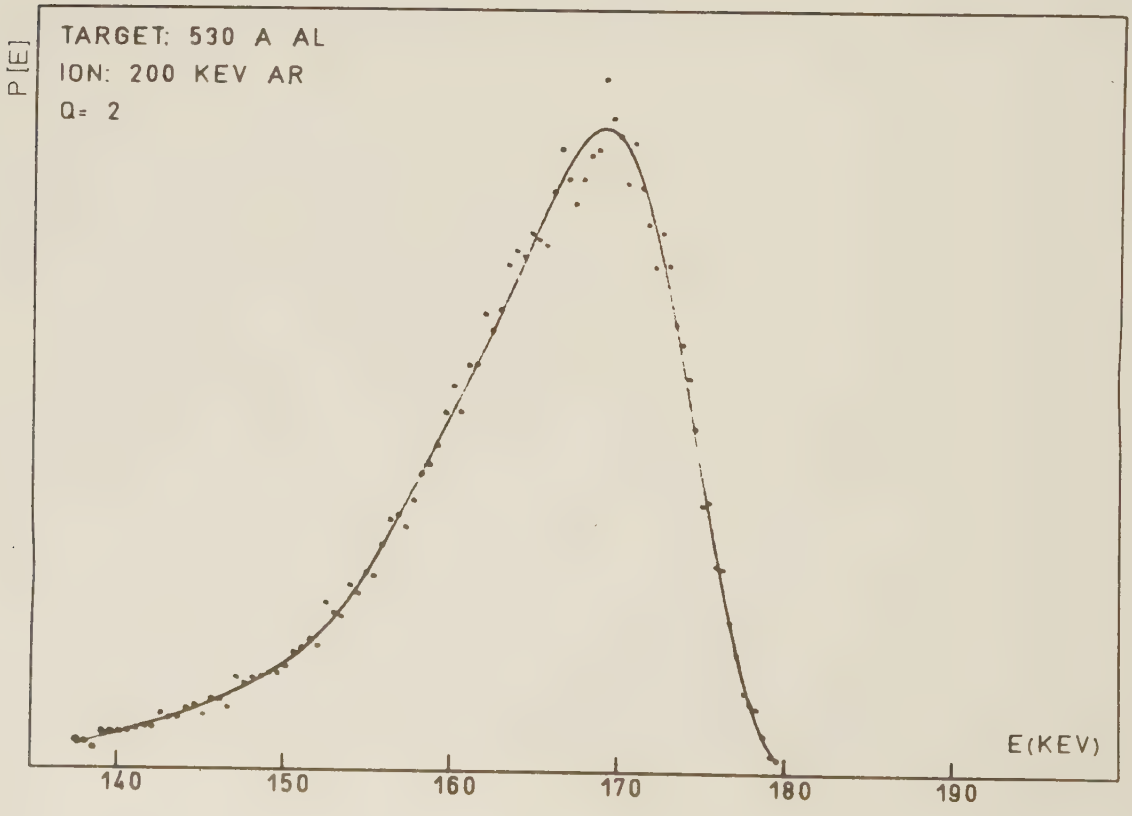
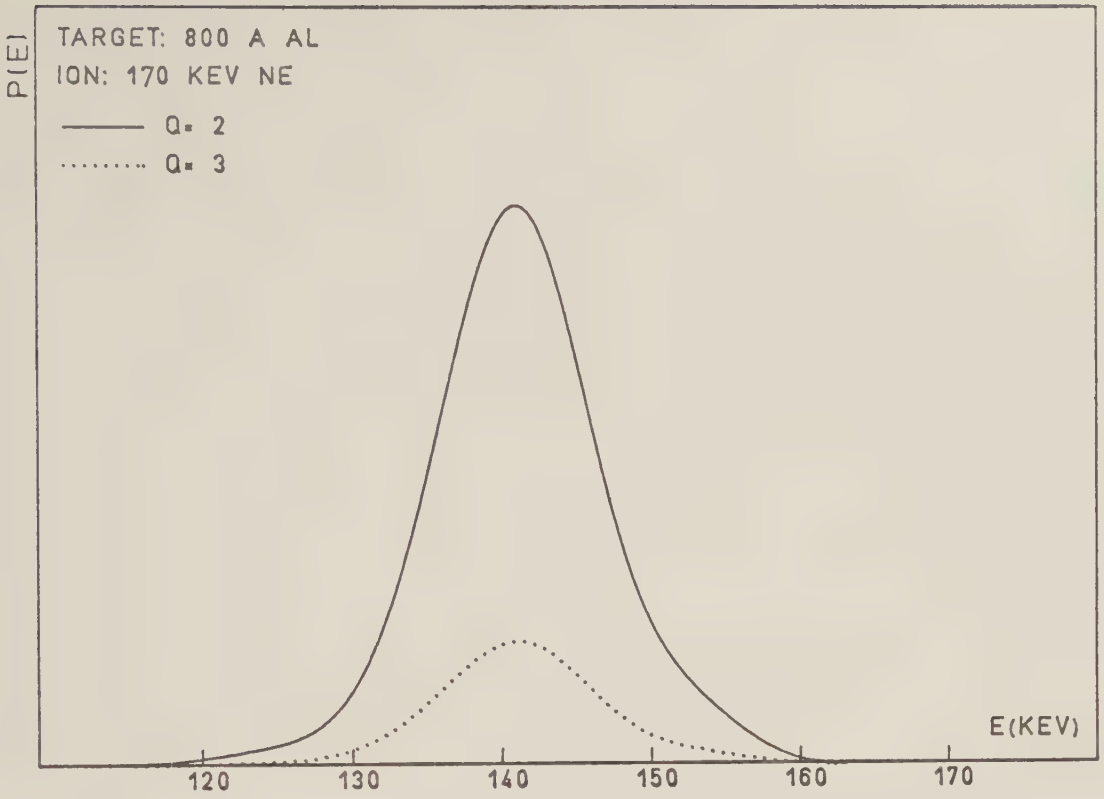
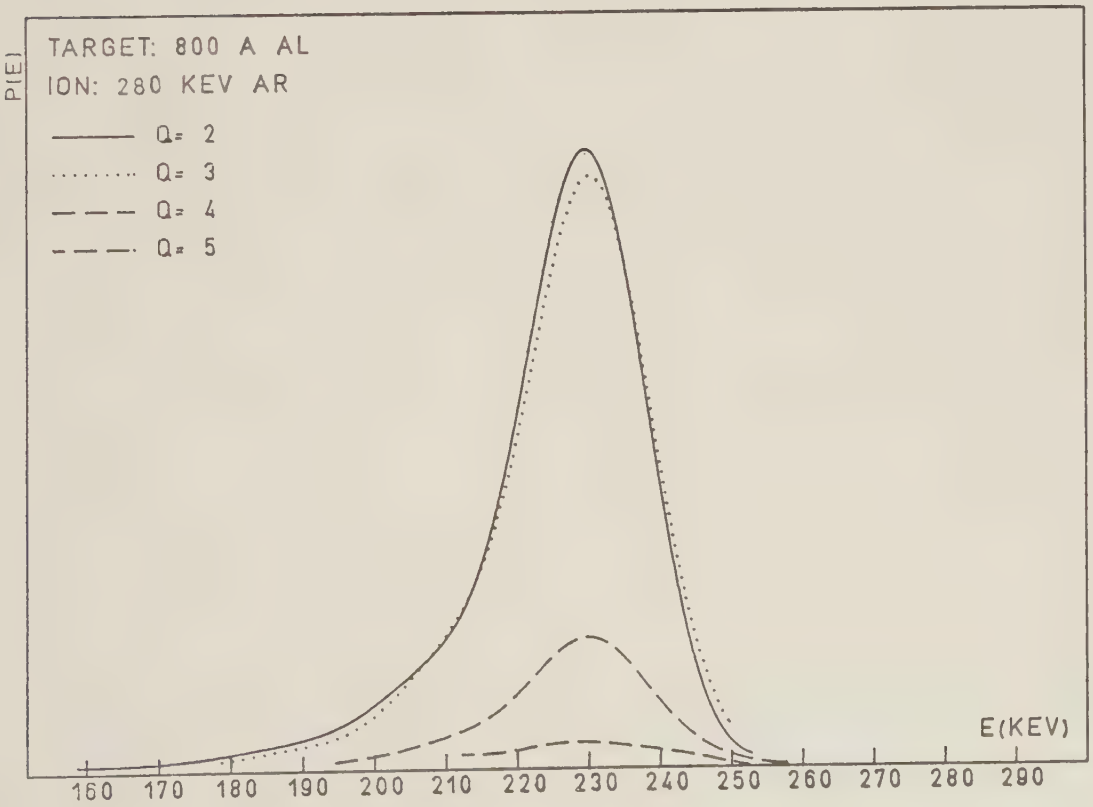


Abb.17 : Fit eines Energieverlustspektrums für 200-keV-Ar in 530 Å Aluminium

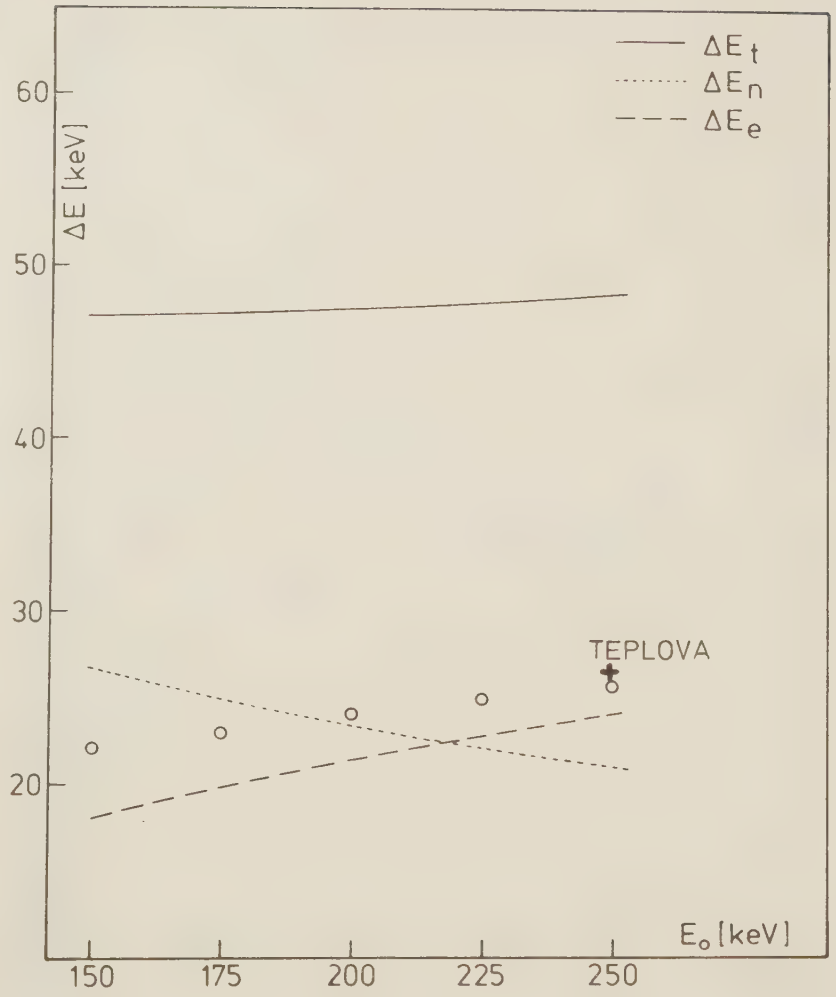


18a

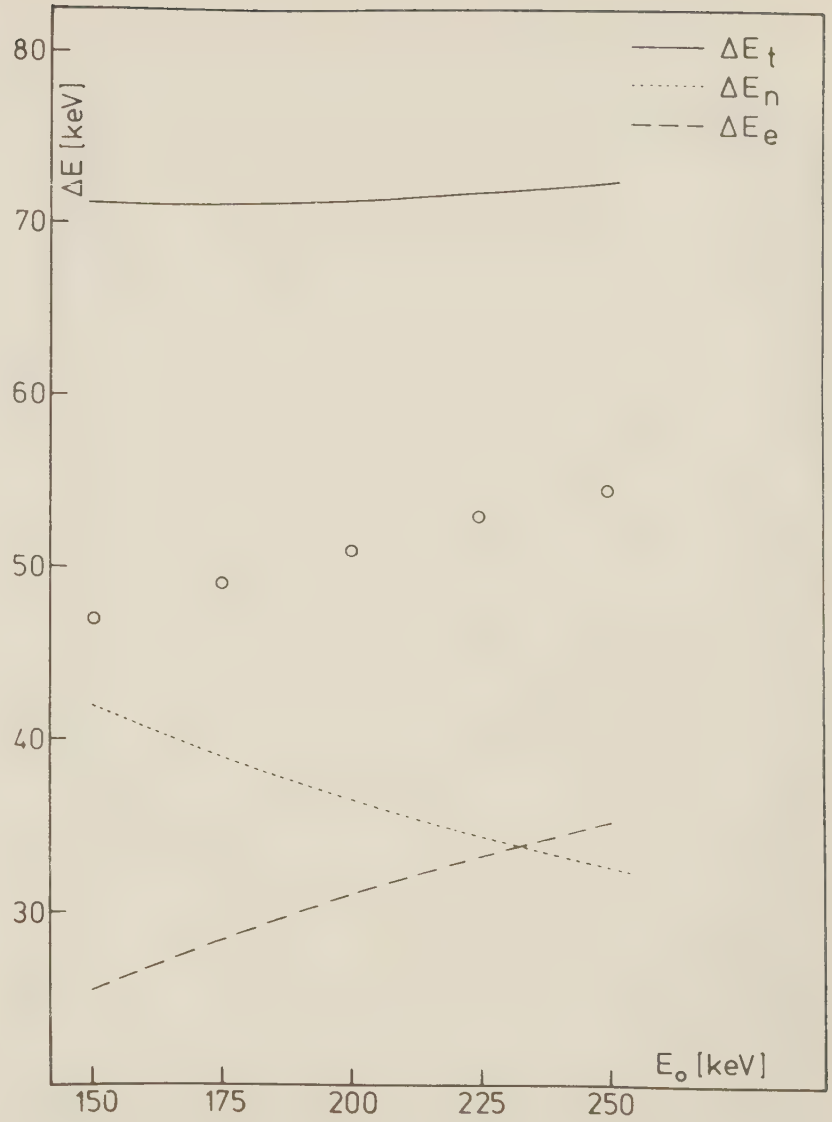


18 b

Abb. 18: Vergleichsdarstellung der Energieverlustspektren für verschiedene Ionenladung q



19a



19b

Abb.19 : Energieverlust von Argonionen der Energie E_o in Aluminiumfolien (ΔE_e nach Firsov, $\Delta E_t = \Delta E_n + \Delta E_e$)
a) Dicke der Folie d = 530 Å b) d = 800 Å

zeigt, daß an der 530 Å-Folie tatsächlich vorwiegend elektronische Abbremsung gemessen wurde. In der zu kleineren Energien hin geringeren Abnahme der Meßwerte ΔE gegenüber ΔE_e nach Firsov (Abb. 19a) kommt zum Ausdruck, daß der nukleare Energieverlust bei diesen Energien die Messungen bereits beeinflußte. Bei der 800 Å-Folie waren die elastischen Energieverluste bereits etwa so groß wie die inelastischen, d.h. mit wachsender Schichtdicke nimmt die Wahrscheinlichkeit ab, daß Ionen nur inelastisch abgebremst werden. Auch die stärker als linear mit der Schichtdicke d

Tab. 1: Schichtdickenabhängigkeit der Energiestreuung Q von Argonionen in 530 Å bzw. 800 Å Aluminium

E_o [keV]	150	175	200	225	250
Q_{530}	$5.3 \cdot 10^7$	$6.2 \cdot 10^7$	$6.9 \cdot 10^7$	$7.8 \cdot 10^7$	$8.4 \cdot 10^7$
Q_{800}	$1.1 \cdot 10^8$	$1.3 \cdot 10^8$	$1.6 \cdot 10^8$	$1.8 \cdot 10^8$	$2.1 \cdot 10^8$
Q_{e530}	$1.22 \cdot 10^8$	$1.46 \cdot 10^8$	$1.70 \cdot 10^8$	$1.94 \cdot 10^8$	$2.18 \cdot 10^8$
Q_{e800}	$1.66 \cdot 10^8$	$2.02 \cdot 10^8$	$2.39 \cdot 10^8$	$2.75 \cdot 10^8$	$3.11 \cdot 10^8$
$\frac{Q_{530}}{Q_{800}}$	,73	,72	,71	,71	,68
$\frac{Q_{e530}}{Q_{e800}}$	,48	,48	,43	,43	,39

[Q] eV^2/cm, Q: Meßwert, Q_e: theoret. Wert nach Teplova [14]

ansteigende Energiestreuung Q (Tab. 1) weist auf die zunehmende Bedeutung der elastischen Abbremsung hin.

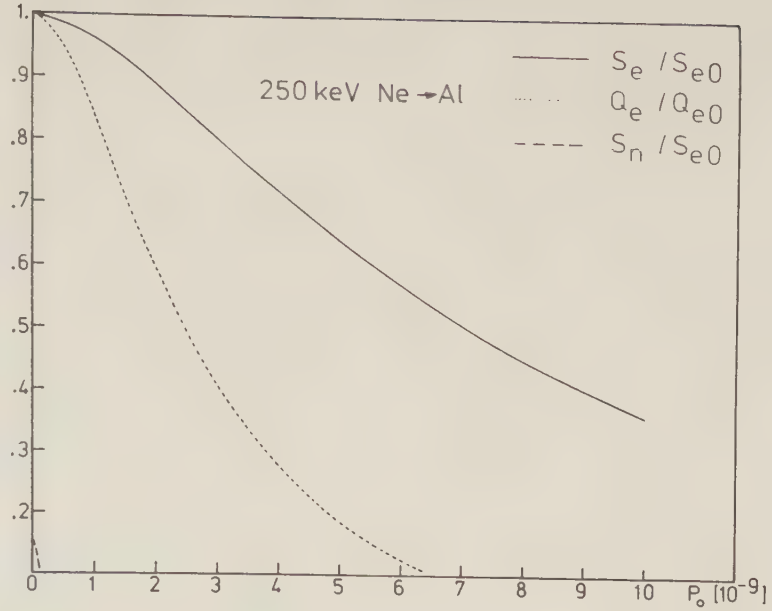
Wie in Abschnitt 2 bereits angeführt, ergibt sich die Stoppingpower durch Integration über alle Stoßparameter p von 0 bis ∞. Für die Messung bedeutet dies, daß auf Grund des Zusammenhangs zwischen p, Θ und E (s. Gl. (1),(3)) die Stoppingpower aus allen auftretenden Streuwinkeln ermittelt werden muß. Die hier eingesetzte Meßapparatur registriert aber nur Streuung in Vorwärtsrichtung in einem engen Winkelbereich von etwa 0.05%. Daher können die gemessenen Energieverluste kein Maß für die mittleren Energieverluste von Ar^+ in Al-Folien sein. Die Wirkungsquerschnitte für elastische Energieübertragung liegen für Argon-Ionen von 150 - 300 keV in Aluminium (Thomas-Fermi-Radius $d \approx 1.18 \cdot 10^{-9}$ cm, E' (s. Gl. (7)) $\approx 2...4$) größenordnungsmäßig bei 10^{-17} cm^2, d.h. die Ionen machen in der Folie nur wenige Stöße ($n = \pi \cdot p^2 \cdot N \cdot d$, p = Stoßparameter, N = Anzahl der Targetatome pro cm^3, d = Schichtdicke). Ein Stoß mit dem Stoßparameter $p = 1.5a$ führt im Laborsystem (Umrechnung nach Gl. (2)) bei $E' = 3.16$ (220 keV) zu einer Ablenkung von 2^o (s. [7]). In einer 800 Å-Folie mach ein Ion dieser Energie im Mittel zur zwei Stöße mit $p \ll 1.5a$. Wird ein Teilchen einmal deutlich aus der Vorwärtsrichtung gelenkt, ist daher die Wahrscheinlichkeit gering, wieder in Vorwärtsrichtung gestreut zu werden. Die Apparatur registriert auf diese Weise hauptsächlich Teilchen, die nur geringe Ablenkung erfahren haben. Die aufgenommenen Spektren können so durch eine Stoßparameterverteilung beschrieben werden, bei der kleine Werte von p kaum auftreten.

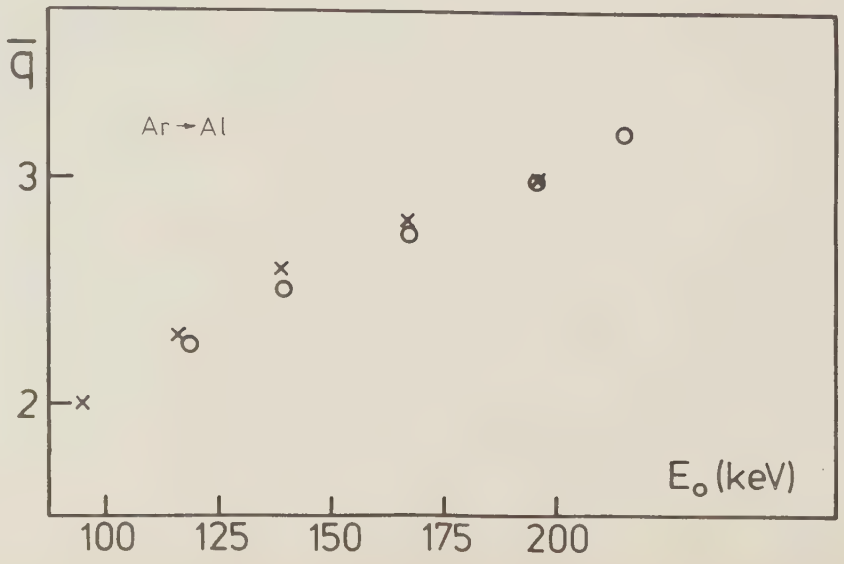
In den Abbildungen 20 ist für Neon, Argon, Krypton das Integral

$$\int_0^\infty T^2(p)\, 2\pi\, p\, dp \qquad (21)$$

als Funktion von p_o dargestellt. Hierbei wurden wiederum die Tabelle [7] und die Gleichungen (12) und (13) benutzt (s. auch [12]). Diesen Abbildungen ist somit zu entnehmen, wie sich S_e, Q_e und S_n verändern, wenn

20 a: Ion: 250 keV Neon





20 b: Ion: 250 keV Argon

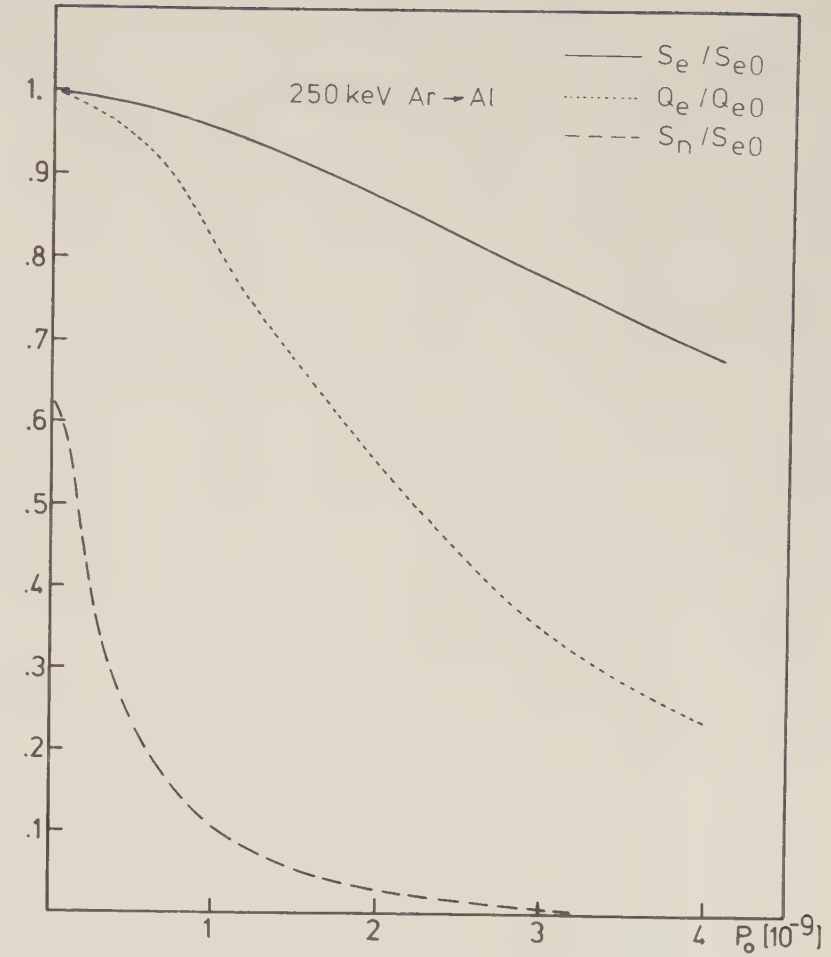


Abb.20 : Abhängigkeit von S_e, S_n, Q_e in Aluminium vom kleinsten Stoßparameter p_o für Neon bzw. Argon ($S_{eo} = S_e$ bei Integration über p von 0...∞ usw.)

Abb.21 : Mittelwerte der gemessenen Ionisierung von Argon in Aluminium als Funktion der Ionenenergie E_o (o : d = 530 Å , x : d = 800 Å)

Stoßparameter zwischen 0 und p_o nicht mehr zu den betreffenden Größen beitragen. Die Darstellungen machen deutlich, daß S_e sich im Gegensatz zu S_n nur relativ langsam mit p_o ändert. Auf diese Weise ist zu erklären, daß die Δ E-Messungen in Abb. 19a ähnliche Werte ergaben wie die Experimente von Teplova [28], bei denen der gesamte Winkelbereich registriert wurde.

Tabelle 2 enthält Energieverlust und -streuung für Neon-Ionen in 800 Å dicken Amuliniumfolien. Die gemessenen ΔE-Werte zeigen keine ausgeprägte Energieabhängigkeit und machen etwa 65% des theoretischen Gesamtenergieverlustes (nach Firsov) aus. Neben den ΔE-Werten für 170 keV bzw. 270 keV aus Tab. 2 (mit .875 multipliziert wegen des Übergangs von 800 Å auf 700 Å Schichtdicke) sind in Abb. 22 u.a. Meßwerte eingetragen, die sich aus Experimenten von Biermann und van Vliet [29], Omrod et al. [30] und Porat et al. [31] nach Umrechnung von S_e für den hier betrachteten Energiebereich gemäß $S_e \sim E^{1/2}$ ergaben. Die Messungen von Biermann wurden bei 45,5 keV, von Omrod bei 30 - 120 keV in einem Winkelbereich $< 2^\circ$ bzw. $< 13^\circ$, die von Porat bei 400 keV in Strahlrichtung durchgeführt. Abb. 22 zeigt, daß die hier ermittelten Energieverluste recht gut mit den ΔE_e-Werten der obigen Autoren übereinstimmen. Die Abweichung bei niedrigen Energien ist offensichtlich bereits durch elastische Stöße bedingt. In Tabelle 3 und 4 sind Messungen mit Neon-Ionen an Silber- bzw. Kupferfolien durchgeführt. Für 277 keV Neon-Ionen in Silber ergibt sich gemäß Porat [31] nach Umrechnung von 400 keV für ΔE_e = 49.8 keV, für 275 keV Ne in Nickel (Kupfer wurde nicht gemessen, jedoch sind Z, M und N für Kupfer und Nickel nahezu gleich) ΔE_e = 78.5 keV. Die in Tabelle 3 bzw. 4 angegebenen Δ E-Werte (43 bzw. 74 keV) zeigen wiederum, daß in Vorwärtsrichtung vorwiegend elektronische Abbremsung gemessen wird.

Abschließend sollen noch einige Bemerkungen über die mittlere Ionisierung $\bar{q}$ der Teilchen nach Folienaustritt gemacht werden, die eine Funktion der Ionengeschwindigkeit ist und somit den gleichen Verlauf wie die elektronische Stoppingpower nimmt [32]. Die hier durchgeführten Experimente lassen an sich keine

Tab. 2: Abbremsung von Neon-Ionen in 800 Å Aluminium (ΔE, Q: Meßwerte) ΔE_n, ΔE_e: nuklearer bzw. elektronischer theoretischer Energieverlust gemäß Gl. (8) bzw. (12); Q, Q_n: nukleare bzw. elektronische Energiestreuung nach [2] bzw. (13)

E_o	d[Å]	ΔE	ΔE_n	ΔE_{et}	Q	Q_n	Q_e
270	800	31	7.5	40	$4.7 \cdot 10^7$	$3.1 \cdot 10^8$	$3.3 \cdot 10^8$
170	800	29	10	31	$3.7\ 10^7$	$2.9 \cdot 10^8$	$2.0 \cdot 10^8$
94	800	27	14	18	$5.4\ 10^7$	$2.2 \cdot 10^8$	$9.7\ 10^7$

$[E_o, \Delta E]$ keV; $[Q]$ eV^2/cm;

Tab. 3: Abbremsung von Neon-Ionen in 600 Å Silber

E_o	d[Å]	ΔE	ΔE_n	ΔE_e	Q	Q_n	Q_e
234	600	38	11	69	$1.8 \cdot 10^8$	$2.7 \cdot 10^8$	$2.4 \cdot 10^9$
187	600	34	12	61	$1.4 \cdot 10^8$	$2.5 \cdot 10^8$	$1.9 \cdot 10^9$
190	600	32	12	61	$1.4 \cdot 10^8$	$2.5 \cdot 10^8$	$1.9 \cdot 10^9$
145	600	28	13	53	$1.4 \cdot 10^8$	$2.2 \cdot 10^8$	$1.4 \cdot 10^9$
277	600	43	10	75	$1.9 \cdot 10^8$	$2.9 \cdot 10^8$	$2.9 \cdot 10^9$

$[E_o, \Delta E]$ keV; $[Q]$ eV^2/cm

Tab. 4 : Abbremsung von Neon-Ionen in 800 Å Kupfer

E_o	d[Å]	ΔE	ΔE_n	ΔE_e	Q	Q_n	Q_e
278	800	75	16	97	$3.6 \cdot 10^8$	$5.8 \cdot 10^8$	$1.9 \cdot 10^9$
275	800	74	16	97	$3.8 \cdot 10^8$	$5.8 \cdot 10^8$	$1.9 \cdot 10^9$
230	800	59	18	87	$3.7 \cdot 10^8$	$5.5 \cdot 10^8$	$1.6 \cdot 10^9$
186	800	59	20	78	$3.6 \cdot 10^8$	$5.0 \cdot 10^8$	$1.2 \cdot 10^9$
309	800	82	15	102	$4.1 \cdot 10^8$	$5.9 \cdot 10^8$	$2.1 \cdot 10^9$
274	800	67	16	97	$3.5 \cdot 10^8$	$5.8 \cdot 10^8$	$1.9\ 10^9$

$[E_o, \Delta E]$ keV; $[Q]$ eV^2/cm

Aussage über $\bar{q}$ zu, da infolge der begrenzten Magnetfeldstärke einfach geladene Ionen nicht mehr nachgewiesen werden konnten. In Tabelle 5 sind die Peakintegrale für die einzelnen q-Werte bei Argon-Ionen zusammengefaßt.

Tab. 5: Peakintegrale und mittlere gemessene Ionisierung q für Argon-Ionen der Startenergie E_o in Aluminiumfolien der Dicke d: a) d = 800 Å, b) d = 530 Å.

E_o[keV]	q = 2	q = 3	q = 4	$\bar{q}$
150	$7.5 \cdot 10^5$			2.0
175	$1.45 \cdot 10^6$	$6.8 \cdot 10^5$		2.3
200	$1.38 \cdot 10^6$	$1.24 \cdot 10^6$	$2.34 \cdot 10^5$	2.6
225	$9.54 \cdot 10^5$	$1.72 \cdot 10^6$	$4.2 \cdot 10^5$	2.8
250	$1.04 \cdot 10^6$	$3.14 \cdot 10^6$	$7.7 \cdot 10^5$	3.0

Tab. 5a

E_o[keV]	q = 2	q = 3	q = 4	q = 5	$\bar{q}$
150	$3.88 \cdot 10^6$	$1.42 \cdot 10^6$	$1.78 \cdot 10^5$		1.8
175	$3.63 \cdot 10^6$	$2.61 \cdot 10^6$	$3.55 \cdot 10^5$		2.5
200	$4.79 \cdot 10^6$	$6.85 \cdot 10^6$	$1.22 \cdot 10^6$	$2.19 \cdot 10^5$	2.75
225	$4.25 \cdot 10^6$	$1.16 \cdot 10^7$	$2.43 \cdot 10^6$	$5.74 \cdot 10^5$	3.0
250	$2.47 \cdot 10^6$	$1.37 \cdot 10^7$	$4.04 \cdot 10^6$	$7.76 \cdot 10^5$	3.2

Tab. 5b

Abb. 21 zeigt die Mittelwerte der q-Verteilungen als Funktion der Energie für 530-Å- bzw. 800-Å-Folien. Die Werte für beide Schichten stimmen gut überein, so daß sich die Ionen offensichtlich beim Verlassen der 530-Å-Folie bereits im Ladungsgleichgewicht befanden. Da bei 250 keV der Peak mit $q = 2$ wesentlich kleiner ist als der für $q = 3$, kann für die Berechnung von $\bar{q}$ der Betrag von $q = 1$ vernachlässigt werden, d.h. bei dieser Energie berechnete Mittelwerte für q stellen $\bar{q}$ dar. Auffällig an den Ladungsverteilungen ist die Symmetrie bezüglich $\bar{q}$, die auch bei in [32] wiedergegebenen Messungen im MeV-Bereich auftrat.

4.3 Anomale Energieverlustspektren von Neon und Argon

Wie in Abschnitt 4.1 bereits erwähnt wurde, traten neben den gaußähnlichen Verteilungen auch Energieverlustspektren mit deutlicher Struktur in den Peaks für die einzelnen q-Werte auf. Anhand der Elektronenbeugungsdiagramme ließ sich feststellen, daß dieser Effekt desto stärker auftrat, je mehr sich die Struktur der Schichten von der einer amorphen unterschied. Bei diesen Messungen bezieht sich die Auswertung jeweils auf die Maxima der Energiepeaks, da sich diese überlappen.

In Abb. 22 bzw. 23 sind die Energieverluste in diesen Maxima für Neon-Ionen in 700-Å-Aluminiumfolien und Argon-Ionen in 1080-Å-Aluminiumfolien dargestellt. Tabelle 6 enthält die Schichtdickenabhängigkeit der den Einzelpeaks entsprechenden Energieverluste $\triangle E_i$. Die Lage der Maxima war für $q = 2$ und $q = 3$ die gleiche, beim Neon blieb auch die relative Höhe der Peaks unverändert. In Tabelle 7 sind die Verhältnisse $V_q = p_{q1}/p_{q2}$ für drei Messungen mit Argon in Aluminium wiedergegeben. Der Index q bezeichnet die Ionisierung, i charakterisiert den Peak, wobei $i = 1$ wiederum dem geringen Energieverlust entspricht (s. Abb. 14). Es zeigt sich, daß V_2 deutlich kleiner ist als V_3, d.h. bei $q = 2$ ist der Energieverlust $\triangle E_1$ weniger wahrscheinlich als bei $q = 3$. Mit abnehmender Energie steigt V_q an. Die absolute Größe der V_q ist selbst für Schichten gleicher Dicke verschieden, sie dürfte also stark durch die Kristallstruktur beeinflußt sein.

Tab. 6: Schichtdickenabhängigkeit der Energieverluste ΔE_i in den Maxima der Mehrfachpeaks von 300 keV Neon-Ionen in Aluminium (ΔE: mittlerer gemessener Energieverluste; ΔE_e, ΔE_n, Q_e, Q_n: theoretische Werte für Energieverlust bzw. Energiestreuung; $\Delta E_{total} = \Delta E_e + \Delta E_n$; Q: gemessene Energiestreuung)

d [Å]	ΔE_3	ΔE_2	ΔE_1	ΔE	ΔE_e	ΔE_n	ΔE_{total}	Q	Q_e	Q_n
700	65	48	31	57	36.8	6.1	42.9	$1.6 \cdot 10^8$	$3.2 \cdot 10^8$	$2.8 \cdot 10^8$
800	68	52	30	58	42.6	7.0	49.6	$1.8 \cdot 10^8$	$3.7 \cdot 10^8$	$3.3 \cdot 10^8$
1190	67	54	35	55	62.2	10.6	72.8	$2.1 \cdot 10^8$	$5.3 \cdot 10^8$	$4.7 \cdot 10^8$
1460	88	58	39	65	75.4	13.2	88.6	$4.1 \cdot 10^8$	$6.3 \cdot 10^8$	$5.7 \cdot 10^8$

[ΔE] keV; [Q] eV^2/cm

Tab. 7: Intensitätsverhältnisse der Mehrfachpeaks untereinander für Argon in Aluminiumfolien ($V_q = P_{q1}/P_{q2}$, P_{qi}: Peakhöhen der Mehrfachpeaks zur Ionenladung q, i = 1 entspricht dem geringeren Energieverlust)

E_o [keV]	d [Å]	V_2	V_3
301	800	1.2	1.8
250	800	1.6	2.5
234	1310	0.5	0.9
213	1310	0.7	1.2
303	1460	0.5	1.1
201	1460	1.4	4.0

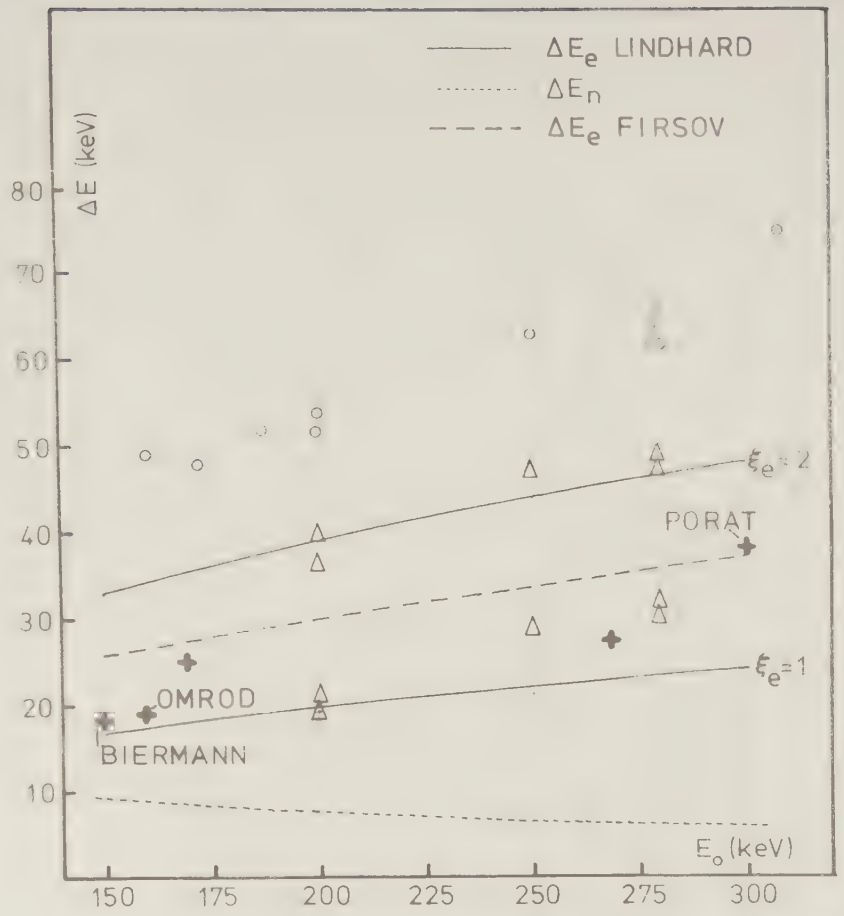


Abb. 22: Anomale Energieverluste von Neon-Ionen der Energie E_o in 700 Å Aluminium

(o: ΔE im Maximum des Hauptpeaks
+: Meßwerte an amorphen Schichten
Δ: ΔE in den Nebenmaxima)

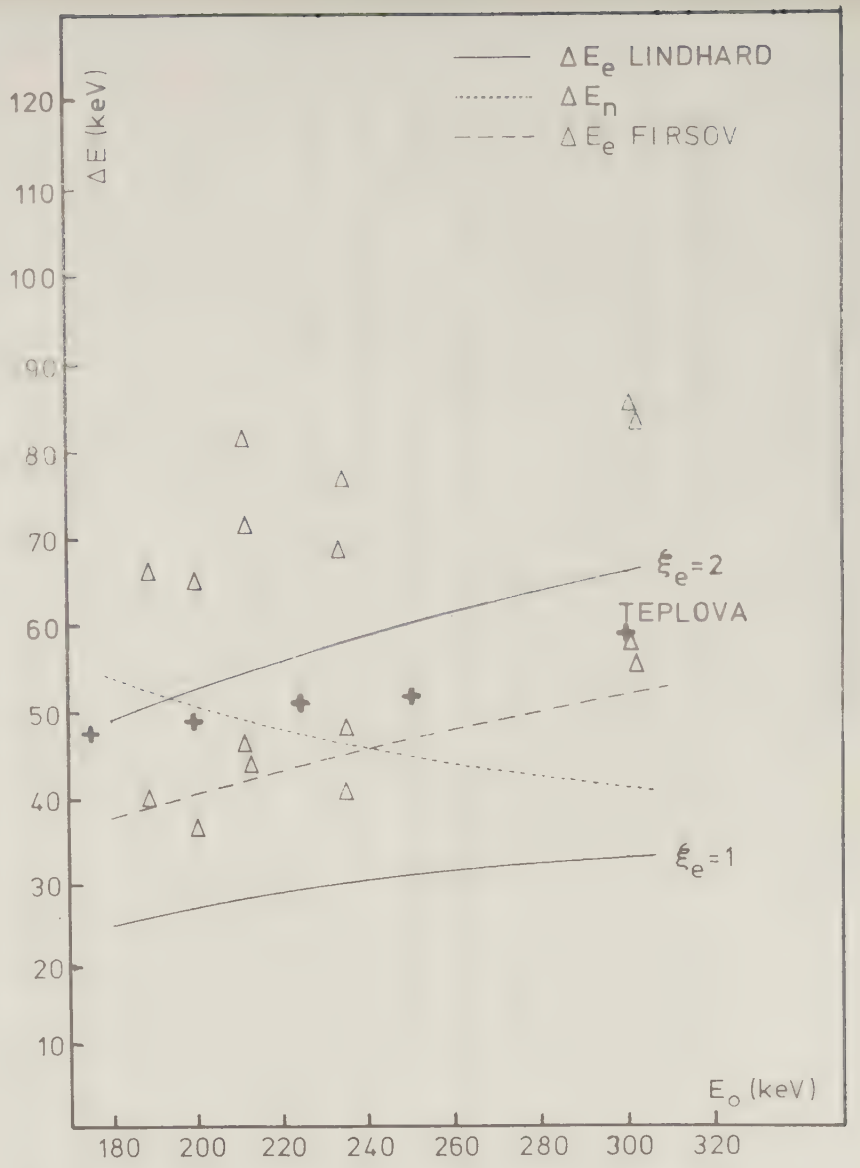


Abb. 23: Anomale Energieverluste von Argon-Ionen der Energie E_o in 1080 Å Aluminium
(+: Meßwerte an amorphen Schichten
Δ: ΔE der Maxima)

In den Abb. 22 und 23 werden die Messungen, bei denen Mehrfachpeaks auftraten, mit den Ergebnissen anderer Experimente verglichen. Hierbei wird die Anpassung linear in der Schichtdicke und porportional zu $E^{1/2}$ vorgenommen. Es zeigt sich, daß sowohl beim Neon als auch beim Argon die Maxima höherer Energie gerade die elektronischen Energieverluste ergeben. Das Maximum niedrigerer Energie beim Argon entspricht einem Energieverlust, der größer ist als ΔE_e und kleiner als die theoretisch erwartete Summe $\Delta E_n + \Delta E_e$. Dieser Peak dürfte also von Teilchen stammen, die zunächst elastisch aus der Vorwärtsrichtung gestreut und dann wiederum in diese zurückgestreut wurden und dabei Energieverluste erlitten, die jedoch noch deutlich unter dem über alle Richtungen gemittelten Erwartungswert liegen. Ebenso dürften jeweils die beiden Peaks zu erklären sein, die für Neon bisweilen in Nickel-, Kupfer- und Goldschichten beobachtet wurden. Die dreifachen Peakschichten bei Neon-Ionen in Aluminium, die die $\Delta E_n + \Delta E_e$-Werte der Theorie z.T. übertreffenden Energieverluste und deren Schichtdickenabhängigkeit (Tab. 6) sind jedoch anhand der bisherigen Messungen nicht zu deuten. Hierzu wäre es notwendig, diese Effekte an einkristallinen Folien zu überprüfen.

5 Ergebnisse der Sputtermessungen

5.1 Allgemeine Bemerkungen zu den Experimenten

Wie bereits früher hervorgehoben worden ist, wurden die Transmissionssputtering- und Energieverlustmessungen durch die begrenzte Lebensdauer der Schichten und den hohen Untergrund als Folge des Ionenstrahls erschwert. Im Gegensatz zu Reflexionssputtering-Experimenten, bei denen der Ionenstrom in einem weiten Bereich variiert werden kann, waren bei diesen Messungen die Variationsmöglichkeiten sehr eingeschränkt. Zu niedrigen Werte hin wurde die Stromstärke wie beim Reflexionssputtering durch die Forderung begrenzt, daß die untersuchte Oberfläche weitgehend frei von absorbierten Restgasmolekülen sein sollte, d.h. die Summe von Ionenstrom

und gesputtertem Teilchenfluß mußte deutlich größer sein als die Adsorptionsrate. Wo diese Grenze liegt, kann den Messungen zur Dosisabhängigkeit in Abschnitt 5.2 entnommen werden.

Während bei den üblichen Sputterexperimenten Stromdichten von 50 - 100 $\mu A/cm^2$ typisch sind, mußten diese hier auf 2.5 $\mu A/cm^2$ für Krypton, 5 $\mu A/cm^2$ für Argon und 10 $\mu A/cm^2$ für Neon beschränkt bleiben. Folien aus Nickel, Kupfer und Silber ließen Untersuchungen mit Krypton und Argon ohnehin kaum zu, da sie bei diesen Ionen sehr schnell zerrissen. Daher wurden Fragen, die vor allem von grundlegendem physikalischen Interesse sind (Energieabhängigkeit der Sputterraten, Emissionsenergien, Bildung von mehratomigen Bruchstücken, Dosisabhängigkeit), an den wesentlich stabileren Aluminiumfolien geprüft.

Die Zählraten bei den Sputterexperimenten wurden neben der von außen nicht beeinflußbaren Geometrie der Apparatur in erster Linie von den Sputterausbeuten und den Wahrscheinlichkeiten für Ionenemission bestimmt. Auch unter diesem Gesichtspunkt ist Aluminium ein besonders geeignetes Targetmaterial. So ergeben z.B. Messungen von Jurela [33] mit 40 keV Argon-Ionen 0.8 gesputterte Al-Teilchen pro einfallendem Ion, hiervon sind 10 % positiv ionisiert. Für einige andere Targets lauten die entsprechenden Zahlen: Al (0.8/10), Ni (0.33/3.5), Cu (6.8/0.014), Ag ((10.8/0.0079), Au (10.2/0.00054). Da der Untergrund bei den Messungen in starkem Maße nur vom durch die Folie tretenden Primärionenstrom abhängt, ist bei etwa gleichen Stromstärken auch der Untergrund konstant. Die Zählraten im Multiplier dürfen $5 \cdot 10^5$ Imp/s nicht überschreiten, da die Apparatur höhere Ionenströme nicht mehr linear registriert. Im Falle von Aluminium wurde der zur Verfügung stehende Zählratenbereich weitgehend ausgenutzt, so daß das Signal-/Untergrund-Verhältnis V hier die besten Werte aufwies. Bei den anderen Targets lagen die Zählraten und so auch V niedriger. Ungünstig wirkte sich diese Tatsache bei den Messungen der Energieverteilungen aus, da sich hier die mit geringer Wahrscheinlichkeit emittierten Teilchen von einigen 100 eV nicht mehr vom Untergrund trennen ließen.

Abb. 24 zeigt ein Sputterspektrum, das mit 100 keV-Neon-Ionen an einer 700 Å dicken Aluminiumfolie gemessen wurde. Deutlich dominiert der Peak der Al^+-Ionen, während die rechts von ihm liegenden Peaks von AlO^+, Al_2^+, Al_2O^+ etwa um einen Faktor 100 kleiner sind. Der erste Peak links stellt H^+ dar. Auch nach den zeitlich längsten Messungen war in den Spektren kein Kohlenstoff sichtbar, so daß die Oberflächen der Folien offensichtlich frei von sonst häufig beobachteten Kohlenwasserstoffen waren. Diese Tatsache dürfte auf die Turbomolekularpumpen und die in die Vorvakuumleitung geschalteten Adsorptionsfallen zurückzuführen sein. Alle Massen des Spektrums traten infolge des Sputtering auf, da die Quelle ohne Elektronenstoßionisation betrieben wurde. Als einzige folienfremde Masse wurde im Spektrum Eisen registriert, das durch den im Target gestreuten Ionenstrahl aus dem Quellengehäuse gesputtert wurde. Die Scan-Geschwindigkeit bei den Messungen lag durchschnittlich bei 0.5s/Kanal.

Bereits Abb. 24 ist zu entnehmen, daß die Form des Al^+-Peaks sich wesentlich von den Eichpeaks der Testgase unterscheidet (Abb. 8 und 9). Die Al^+-Peaks sind rechts deutlich breiter. Diese Veränderung der Peakform ist durch die Austrittsenergien der emittierten Ionen zu erklären. In Abb. 25 ist ein Al^+-Peak gespreizt dargestellt. Hierfür wurde die Schrittweite der Magnetstromsteuerung im Verhältnis 1 : 5 untersetzt. Die linke Seite des Al^+-Peaks hat die gleiche Form wie bei den Eichpeaks, die bezüglich des Maximums symmetrisch sind. Während die gemessene Energieverteilung rechts in der Nähe des Peaks noch stärker durch die Spektrometerfunktion beeinflußt ist, wird der Verlauf des Spektrums in größerem Abstand korrekt wiedergegeben. Die tatsächliche Verteilung in der Nähe des Maximums ist daher steiler als die in Abb. 25 wiedergegebene. Bei einigen Messungen vor allem mit den leichteren Ionen hatte es den Anschein, als ob das Energiespektrum sich aus zwei voneinander nahezu unabhängigen Teilen zusammensetzt: einem Peak variabler Größe von Ionen ohne nennenswerte Energieverteilung und einem Spektrum von Teilchen mit größeren Energien, deren absoluter Beitrag zu der Gesamtverteilung bei

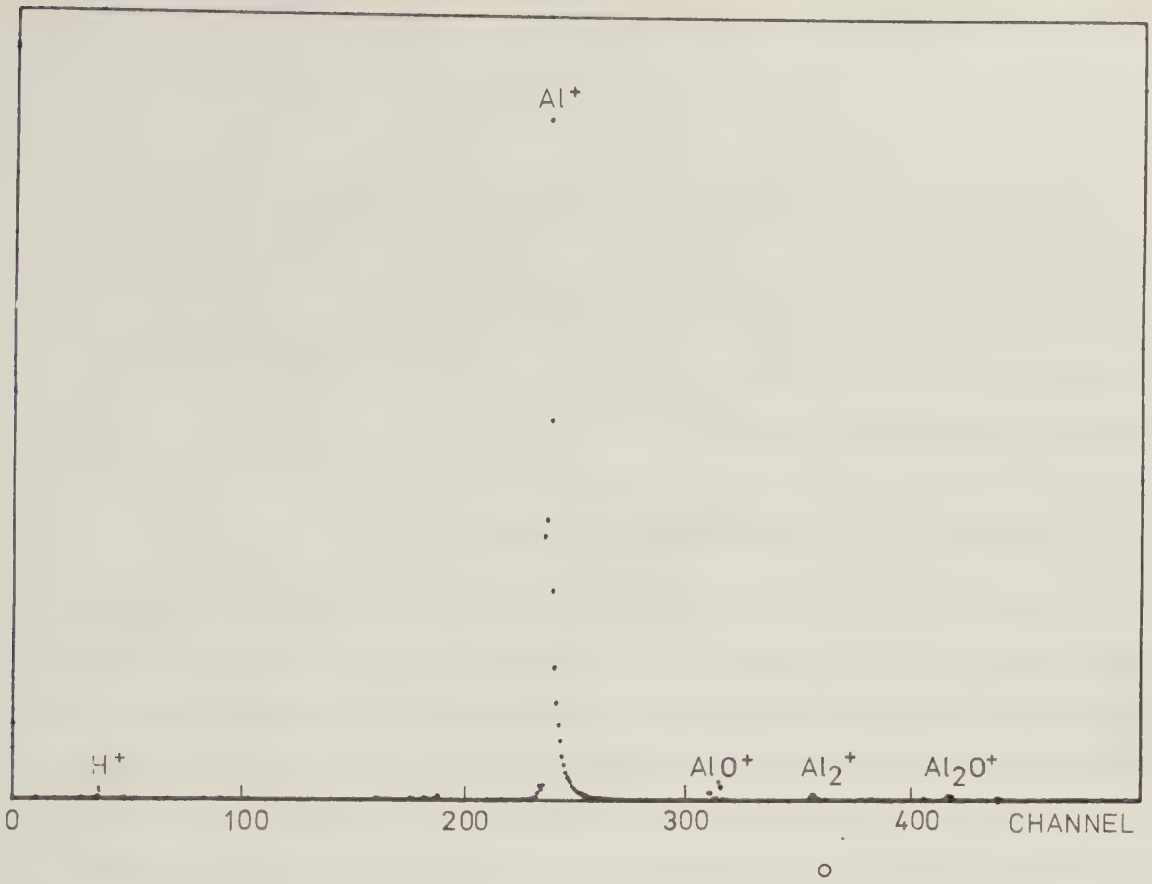


Abb. 24 : Sputterspektrum von 100 keV Neon-Ionen in 700 Å Aluminium

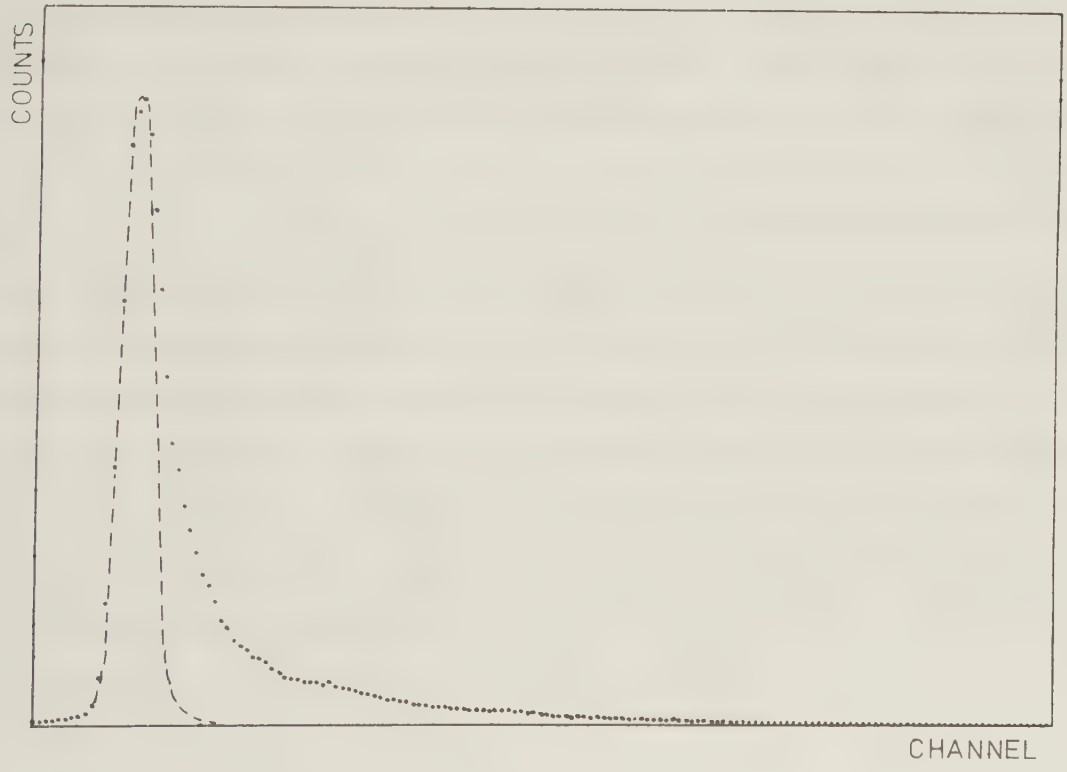


Abb. 25 : Gespreizter Aluminiumpeak im Sputterspektrum von 200 keV Neon-Ionen in 700 A Aluminium

den verschiedenen Proben gleich blieb. Dagegen schwankte die Höhe des quasithermischen Peaks um einen Faktor zwei. Die spezifische Probenabhängigkeit deutet darauf hin, daß dieser Peak vor allem durch die Oberfläche der Schichten bedingt ist. Infolge dieses nicht konstanten Teils des Spektrums beginnen die Fits für die Peaks erst etwa 20 eV vom Maximum.

5.2 Messung der Sputterausbeuten von Aluminium

Die Messungen der Dosis- und Energieabhängigkeit mußten jeweils an der gleichen Folie durchgeführt werden, um die Schwankungen auf Grund zufälliger Unterschiede in der Oberflächenstruktur der einzelnen Proben auszuschließen. Für alle in diesem Abschnitt beschriebenen Experimente wurde das Magnetfeld über die gesamte Energieverteilung der Al^+-Ionen variiert, so daß sich der stark von der Oberfläche abhängige quasithermische Teil des Spektrums bei Verwendung verschiedener Folien leicht störend bemerkbar gemacht hätte. Die so gegebenen Voraussetzungen an die Haltbarkeit der Folien wurde nur von Aluminium erfüllt. Untersuchungen von Andersen [34] zu Anlaufverhalten und Dosisabhängigkeit beim Reflexionssputtering an diversen Metallen zeigen jedoch, daß die meisten Metalle sich hierin sehr ähnlich verhalten.

5.2.1 Anlaufverhalten

Unter dem Begriff Anlaufverhalten werden hier alle Einflüsse auf die Sputterausbeute zusammengefaßt, die bei Beginn des Ionenbeschusses verschieden vom stationären Zustand während des Sputterns sind. Dabei muß berücksichtigt werden, daß dieser stationäre Zustand eher ein Postulat darstellt. Tatsächlich wird sich die Oberfläche eines Sputtertargets auch nach längerem Ionenbeschuß noch verändern (z.B. durch Akkumulation von Strahlenschäden und Edelgasatomen). Da die Targets sich meist schon längere Zeit vor Versuchsbeginn im Vakuum befanden und nicht erst in situ erstellt wurden, waren die Oberflächen mit adsorbier-

tem Restgas bedeckt, das ein Sputtern von Teilchen mit geringer Energie unterdrückt. Anstelle des Metalls wird also zunächst das Restgas abgetragen. Die Metallsputterausbeute ist daher zu Beginn nahezu Null. Bei den Messungen von Andersen war der Anstieg der Sputterrate nahezu linear bis zu einem Maximum, das bei 11 keV Argon-Ionen und Stromdichten von 20 mA/cm^2 nach spätestens fünf Sekunden erreicht war. Nach Erreichen dieses Maximums sank die Zählrate etwa exponentiell und nahme nach etwa 30 Sekunden einen konstanten Wert an. Das von Andersen beschriebene Verhalten trat auch beim Transmissionssputtering auf. In Anbetracht der jedoch um fast den Faktor 10^4 geringeren Stromdichten hätte der stationäre Zustand erst nach $3 \cdot 10^5$ Sekunden erreicht werden dürfen. Die Experiment zeigten jedoch, daß bereits nach 100 Sekunden die Zählrate im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant blieb. Bei einer Stromdichte von 2 $\mu A/cm^2$ werden bei Aluminium in dieser Zeit nur etwa zwei Atomlagen abgetragen. Da der stationäre Zustand durch das Gleichgewicht von Al_2O_3 und O_2 an der Oberfläche der Schicht bestimmt wird, kann angenommen werden, daß die Sauerstoffkonzentration in wenigen Ångström Tiefe der Konzentration bei 2 $\mu A/cm^2$ Stromdichte und einem totalen Gasdruck von einigen 10^{-6} Torr an der Oberfläche entsprach. Andersen führte seine Experimente an einem üblicherweise für Oberflächenanalysen eingesetzten Mikroanalysator durch. Leider findet sich in [34] kein Hinweis auf den Arbeitsdruck des Geräts; aus vergleichbaren Arbeiten kann indes geschlossen werden, daß das Vakuum besser als 10^{-9} Torr war. Nimmt man eine von der Oberfläche ins Metallinnere linear abnehmende Sauerstoffverteilung an, so erklärt der Unterschied im Restgasdruck ($> 10^3$) die wesentlich größere Ionendosis, die zum Erreichen des Gleichgewichts nötig war ($3 \cdot 10^3$).

Im Hinblick auf die Al^+-Sputterausbeuten von Al_2O_3 scheint es zunächst erstaunlich, daß die Zählraten offensichtlich mit dem Sauerstoffgehalt des Aluminiums abnehmen. So zeigt z.B. die Zusammenstellung [35], daß an reinen Aluminiumflächen fünfmal mehr Al abgesputtert wird als an Al_2O_3. Dabei ist jedoch zu beach-

ten, daß sowohl die bei Andersen als auch hier nur die Al^+-Ionen gemessen werden konnten. Die Ionenausbeute ist bei Al_2O_3 viel größer als bei reinem Al, da Ionen aus den oberen Schichten hauptsächlich durch Aufspaltung der Molekülbindung entstehen können. Das beschriebene Anlaufverhalten war nicht nur an Aluminium, sondern auch an Nickel-, Kupfer- und Silberfolien zu beachten, die Zeiten bis zum Erreichen des Gleichgewichts lagen jedoch bei 10 - 30 Sekunden. Dieser Unterschied entspricht gerade den unterschiedlichen Sputterausbeuten, so daß auch bei diesen Metallen durchschnittlich zwei Gitterlagen abgetragen werden mußten.

Alle hier durchgeführten Messungen wurden an Schichten im stationären Zustand aufenommen. Wurde die Ionenstromstärke plötzlich verändert, so zeigten die Proben das gleiche Verhalten, wie bei Benninghoven [17] beschrieben: Die Zählrate änderte sich im Rahmen der Meßgenauigkeit proportional zum Strom. Einer Verringerung des Stroms folgte sie verzögerungsfrei, bei einem Anstieg wurde die stromproportionale Zählrate erst nach einigen Sekunden erreicht. Hierin kommt zum Ausdruck, daß bei kleineren Strömen noch Restgas einschließlich Sauerstoff an der Oberfläche adsorbiert ist, das erst abgesputtert werden muß.

5.2.2 Stromdichteabhängigkeit

In den Abbildungen 26 ist die Abhängigkeit der Al^+-Sputterausbeute einer 1310 Å-Folie beim Beschuß mit 250 keV Edelgasionen (Neon, Argon, Krypton) von der Ionenstromdichte dargestellt. Für den Verlauf der drei Meßkurven ist charakteristisch, daß die Zählraten bei Strömen unterhalb einer gewissen Schwelle sehr gering sind. In diesem Bereich dürften die Oberflächen noch weitgehend mit einer Gasschicht bedeckt sein, d.h. es wurden vorwiegend Gasatome gesputtert. Nach Überschreiten dieser Schwelle erfolgt ein zum Strom proportionaler Anstieg

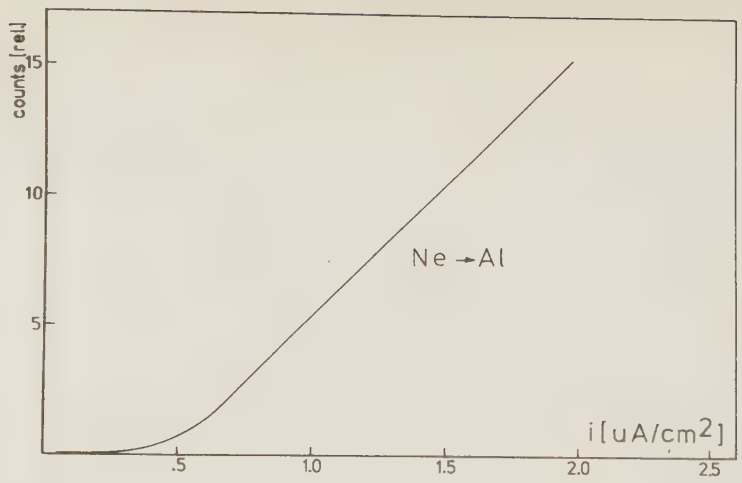
der Zählrate. Die Oberfläche ist hier bis auf O_2 weitgehend gasfrei, die Oxidschicht ist durch das Restgas bestimmt. Für die Messungen dieser Arbeit wurden immer Stromstärken im Bereich des linearen Anstiegs benutzt.

An den Meßkurven der Abb. 26 lassen sich die relativen Al^+-Sputterausbeuten für Neon, Argon und Krypton bestimmen. Für Ne/Ar/Kr entnimmt man bei 8./4./1.5 $\mu A/cm^2$ die Sputterausbeuten (in relativen Einheiten) 13.7/16./10.5. Hieraus ergeben sich für die Systeme Kr/Ar und Ar/Ne die relativen Ausbeuten 1.75 und 2.35. Diese Werte liegen gut im Rahmen bislang veröffentlichter Ergebnisse. So liegen nach [36] die entsprechenden Daten bei Beschuß mit 45keV-Ionen an Kupfer- bzw. Nickeltargets bei 1.73/2.1 bzw. 1.6/2.5. Es ist hierbei von geringer Bedeutung, daß es sich um Reflexionsmessungen an anderen Targets handelt, da die wesentliche Größe für die Ausbeuten die nukleare Stoppingpower S_n ist. Die unterschiedlichen Bindungsenergien fallen bei den Vergleichen nicht ins Gewicht. Als Maß für die Sputterausbeuten können ebenso die Stromwerte I_s dienen, bei denen das stromproportionale Sputtering einsetzt. Aus der Tatsache, daß die Zählraten auch bei größerem Abstand von dem Schwellenwert proprotional $(I - I_s)$ ansteigen, kann abgeleitet werden, daß ein konstanter Anteil des Sputterstroms zur Entfernung des Restgases von der Oberfläche benötigt wird.

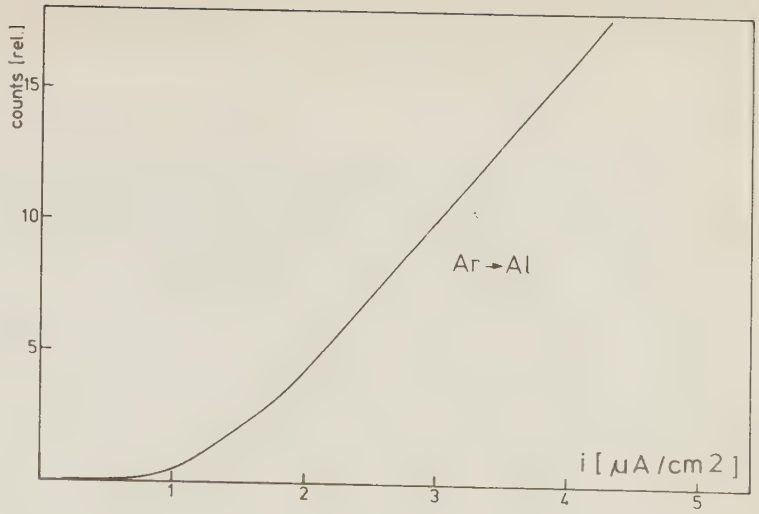
5.2.3 Energieabhängigkeit

Die Abhängigkeit der Sputterausbeute von der Ionenenergie ist in Abb. 27 für Neon in einer 800-Å-Aluminiumfolie dargestellt. Auch bei diesem Experiment wurde das Magnetfeld über den gesamten Bereich des Al^+-Peaks variiert und das Integral über alle Energien zur Auswertung herangezogen. Der Abbildung ist zu entnehmen, daß die Al^+-Sputterausbeute etwa proportional zur nuklearen Stoppingpower ist. Die relativen Ausbeuten in diesem Bereich werden offensichtlich gut durch die Formel (20) der Sigmund-Theorie wiedergegeben, die für Sputterausbeuten im inelastischen Energiebereich abgeleitet wurde. Die Messungen von

26a



26b



26c

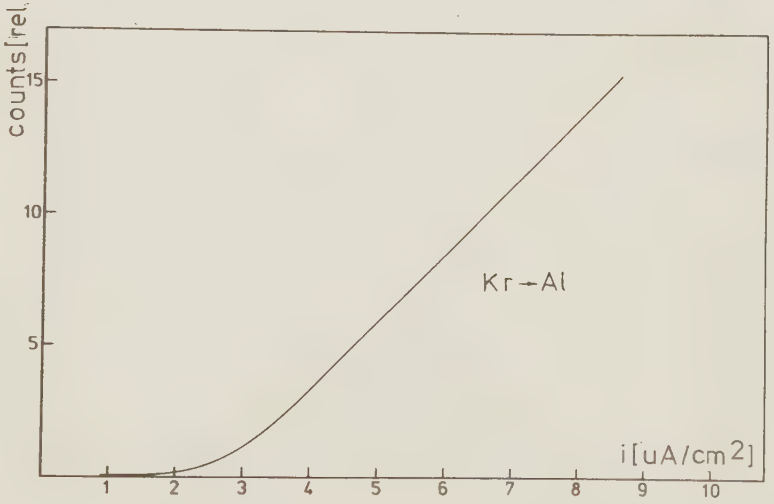
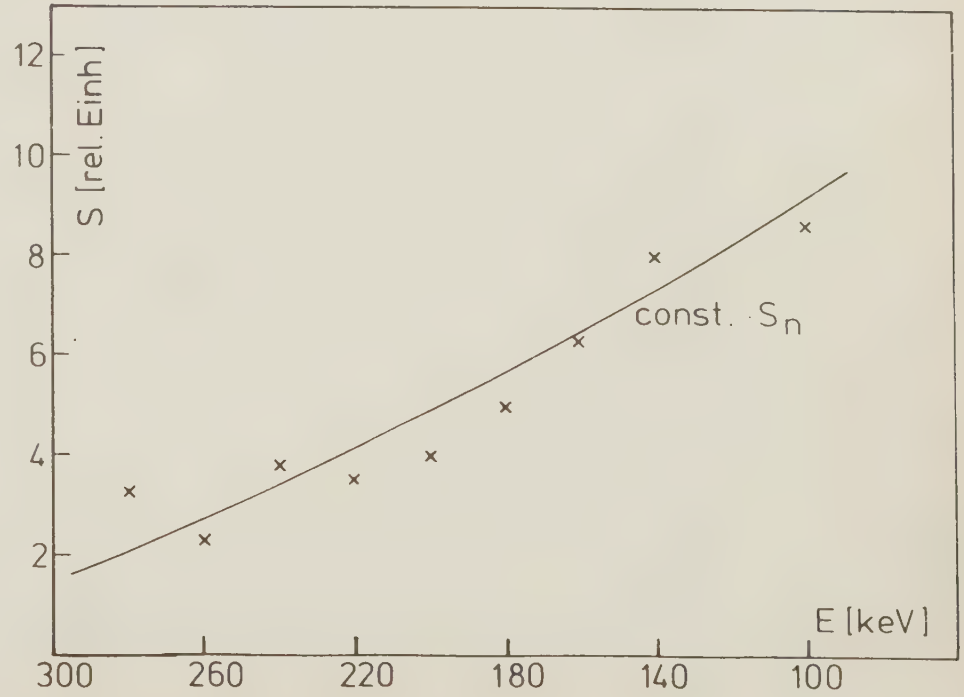


Abb. 26 : Abhängigkeit der Al^+-Sputterausbeute von der Stromdichte I/cm^2 für d = 1310 Å und E_o = 250 keV:
a) Neon, b) Argon, c) Krypton

Abb. 27 : Energieabhängigkeit der Al^+-Sputterausbeute S für Neon-Ionen in 800 Å Aluminium. Die eingezeichnete Kurve stellt die mit einem Anpassungsfaktor multiplizierte nukleare Stoppingpower als Funktion der Austrittsenergie dar.



27

Perkins und Stroud [37] zeigen jedoch, daß Gl. (20) auch die absolute Größe der Sputterausbeute S gut wiedergibt. Aus Abb. 27 kann insgesamt gesclossen werden, daß die von Sigmund für hohe Ionenenergien und geringe Energieverluste in der Folie aufgestellte Berechnung die Energieabhängigkeit der Transmissionssputterausbeuten korrekt beschreibt.

5.3 Die Energieverteilung der gesputterten Ionen

Die Energieverteilung der gesputterten Ionen ist eine Funktion der Energie der austretenden Teilchen und der Ionisierungswahrscheinlichkeit. Die hier durchgeführten Experimente weisen nur Ionen nach, so daß wegen der nicht bekannten Ionisierungsfunktion nicht auf das Energiespektrum von Neutralteilchen geschlossen werden kann. Das Energiespektrum für Neutralteilchen beim Reflexionssputtering ist zwar z.T. bekannt, doch sind infolge der Anisotropie der Stoßkaskade für höhere Energien der gesputterten Ionen Abweichungen beim Transmissionssputtering zu erwarten. Die einzelnen, zum Sputtering beitragenden Mechanismen sind jedoch in beiden Fällen gleich, so daß vor allem für Energien unter 100 eV die Spektren weitgehend übereinstimmen sollten. Anhand der Experimente von Thompson und Chapman [38], [39] sollen diese Mechanismen daher kurz beschrieben werden.

Thompson und Nelson [40] haben mit einer Flugzeitmessung die Energieverteilung von gesputterten Teilchen bestimmt. Die auf einem Fänger gesammelten Teilchen wurden aktivierungsanalytisch nachgewiesen. Gegenüber anderen hat dieser Versuchsaufbau den großen prinzipiellen Vorteil, daß auch Teilchen sehr niedriger Energie gut nachweisbar sind (Flugzeiten 100 ... 1000 µs), und so z.B. exakt die Lage des Maximums der Energieverteilung bestimmt werden kann. Auf Grund der speziellen Nachweismethode ist der Einsatz des Instruments nur bei wenigen Targets möglich (Au, Cu), die Energieverteilung ist jedoch über fünf Zehnerpotenzen zu bestimmen.

Drei Mechanismen tragen im wesentlichen zum Sputtering bei:

die durch statistische Vorgänge charakterisierte Stoßkaskade, deren angestoßene Teilchen aus der Oberfläche treten können, wenn die Kaskade die Oberfläche schneidet,

die fokussierenden Stoßfolgen, ein Gittereffekt, bei dem ein nicht direkt an der Oberfläche angestoßenes Teilchen zwar nicht auf Grund der Energie-Reichweite-Beziehung emittiert wird, seine Energie aber an eine dichtgepackte Atomkette im Gitter abgibt, deren oberflächennächstes Atom dann den Festkörper verlassen kann, und

die sogenannten "thermal spikes", d.h. Bereiche der Stoßkaskade, die kurzzeitig ($\lesssim 10^{-12}$ sec) so stark erhitzt sind, daß Teilchen aus ihnen abdampfen können, wenn sie an der Oberfläche entstehen.

Experimentell sind vor allem die ersten beiden Vorgänge gut untermauert. Die statistisch verlaufende Stoßkaskade stellt allgemein den Hauptbeitrag bei den Sputterausbeuten dar und wird in der Theorie von Sigmund behandelt. Sie wird von zahlreichen Experimenten bestätigt. Anhand der Anordnung der beim Einkristallsputtering mit Fängern beobachteten Fleckstruktur (s. z.B. [41]) läßt sich auch die Annahme der fokussierenden Stoßfolgen begründen. Ein direkter Beweis für die Existenz der thermal spikes ist mir noch nicht bekannt. Die in [39] erhaltenen Peaks bei etwa 0.1 eV im Energiespektrum von Gold bei Messungen zwischen 700°C und 900°C entsprechen gerade den Targettemperaturen und sind m.E. nicht nachweisbare Folgen des Sputtering, da sie bei 30°C nicht auftreten.

5.3.1 Messungen an Aluminium

Die Messungen an Aluminium ließen sich infolge der hohen Ionenausbeute und der Belastbarkeit der Folien mit besonders guter Statistik ausführen. Die hier relativ günstigen Signal/Untergrund-Verhältnisse erlaubten es, das Energiespektrum

der Ionen noch bis z.T. 800 eV vom Untergrund zu trennen. Die theoretische Grenze, gegeben durch das Auftreten der AlO^+-Peaks im Impulsspektrum, lag bei $V_B \cdot (\frac{M(AlO^+)}{M(Al^+)} - 1) \approx 1200$ eV, so daß für Untersuchungen mit Aluminium die einparametrige Meßanordnung günstig war. Wie Abb. 24 zu entnehmen ist, trat ein gegebenenfalls störender O_2-Peak nicht auf. Die Energieverteilung des Al^+-Peaks wurde ermittelt, indem dem Maximum die Energie 0 eV zugeordnet wurde. Die tatsächliche Lage des Maximims liegt unterhalb der Verdampfungsenergie [38]. In Anbetracht des Energieauflösungsvermögens von 6 eV ist diese Maßnahme daher vertretbar, zumal vor allem höhere Energien im Vergleich zum Reflexionssputtering interessant waren. Wie bereits früher erwähnt wurde, war die Höhe des Maximums der Verteilung beim Übergang von einer Probe zur anderen deutliche Schwankungen unterworfen, die dem spezifischen Oberflächenzustand zugeschrieben wurden. Für Energien über 20 eV waren in des die Messungen sehr gut reproduzierbar. Die Auswertung bezog sich daher für die Energieverteilung auf diesen Bereich.

Aus dem Vielkanalspektrum wurden die entsprechenden Energiewerte nach der Beziehung berechnet: $E_K = \frac{\text{Konst}}{\text{Masse}} \cdot B_K^2 - V_B$. Hierbei sind B_K die dem k-ten Kanal entsprechende Magnetfeldstärke und V_B die Vorbeschleunigungsspannung von 2 kV, wobei obiger Argumentation folgend die Konstante so bestimmt wurde, daß $E(B_{Peak}) = 0$ galt. Die Verteilungen $P(E_K)$ wurden wiederum gefittet, um unabhängig von Meßwertschwankungen einen besseren Vergleich der einzelnen Messungen zu ermöglichen. Ausgehend von dem bislang beobachteten Verlauf des Spektrums wurde ein Fit mit vier Parametern P_i gemäß dem Ansatz durchgeführt

$$P(E) = P_1^2 + P_2^2 \cdot (E + P_3^2)^{-P_4^2},$$

der eine Hyperbel darstellt. Die Parameter treten jeweils quadriert auf, um eine z.B. bei negativen Werten von $(E + P_3)$ auftretende Divergenz des Fits

zu verhindern. Dieser Fit gab die Meßspektren ausgezeichnet wieder, wie den Abbildungen 28 zu entnehmen ist. Typische Parameterwerte lagen bei $P_3 \approx 10$, $P_4 \approx 2$. Diese Parameterkombination war für eine Messung jedoch nicht eindeutig festgelegt, da Funktionen für verschiedene $P_1 \ldots P_4$ im Rahmen der Meß- und Fit-Genauigkeit durchaus Fits gleicher Güte liefer konnten.

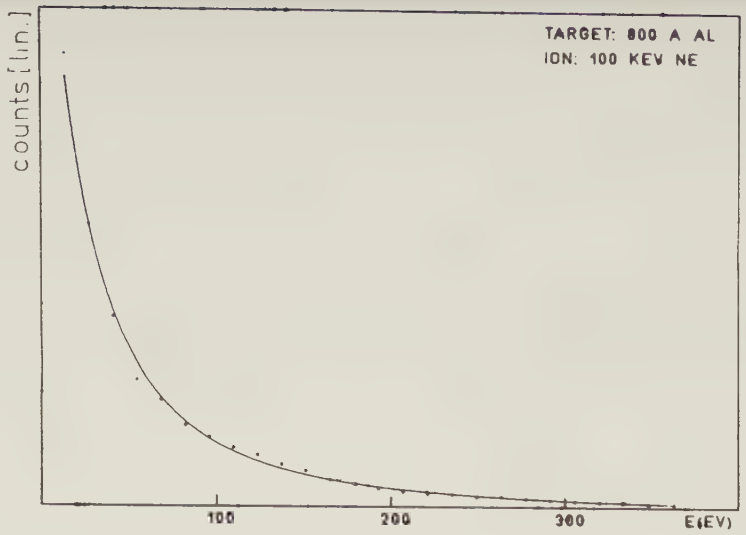
In den Abb. 29 - 35 sind diese Fits für verschiedene Ion-Target-Energie-Kombinationen dargestellt. Beim Anblick der Gesamtheit der Kurven fällt zunächst auf, daß die einzelnen Spektren einander recht ähnlich sind. Ferner wird der Verlauf bei höheren Energien in etwa durch E^{-b} mit $b \approx 2$ wiedergegeben. Das Abknicken einiger Messungen im Bereich der höchsten Energien ist darauf zurückzuführen, daß die Spektren bereits durch den Untergrund beeinflußt wurden. Als Tendenz ist zu erkennen, daß

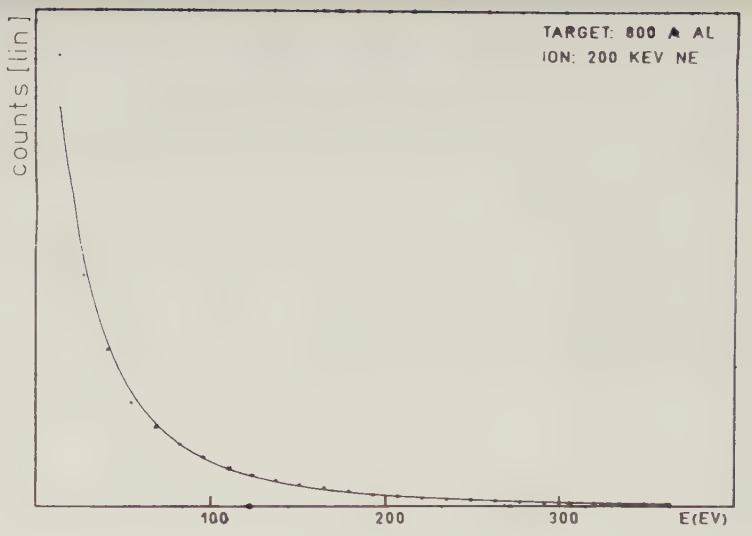
α) b bei hohen Energien abnimmt, wenn die Ionenenergie abnimmt, d.h. die nukleare Stoppingpower S_n größer wird,

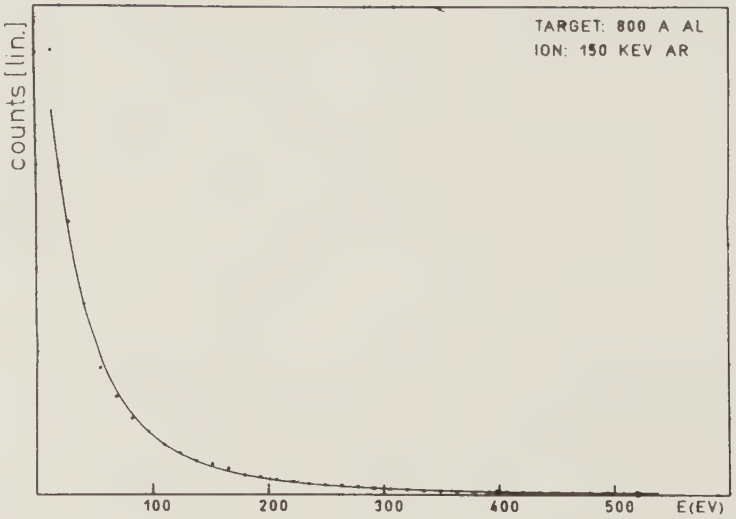
ß) mit zunehmender Schichtdicke b geringfügig fällt,

γ) mit steigender Ionenmasse auch b größer wird, d.h. die Kurve steiler abfällt (Abb. 29, 30, 33, 34).

Der unter α) aufgeführte Tatbestand ist relativ ausgeprägt und läßt sich dadurch erklären, daß mit abnehmender Ionenenergie die Wirkungsquerschnitte für grössere elastische Energieabgabe wachsen. Im Fall ß) (Abb. 35) ist bei den Schichtdicken 530 Å, 800 Å, 1080 Å kein Unterschied festzustellen. Lediglich bei d = 1300 Å ist ein stärkerer Beitrag der höhreren Energie bemerkbar, der wiederum vor allem auf die geringere Ionenenergie zurückzuführen sein dürfte. An Abbildung 31 (Fall γ) ist zunächst erstaunlich, daß für Krypton das Energiespektrum bei 200 eV steiler verläuft als bei Neon und Argon. Offensichtlich geht jedoch in die Form des Energiespektrums das Massenverhältnis von Ion zu Target stärker ein als die Stoßwirkungsquer-







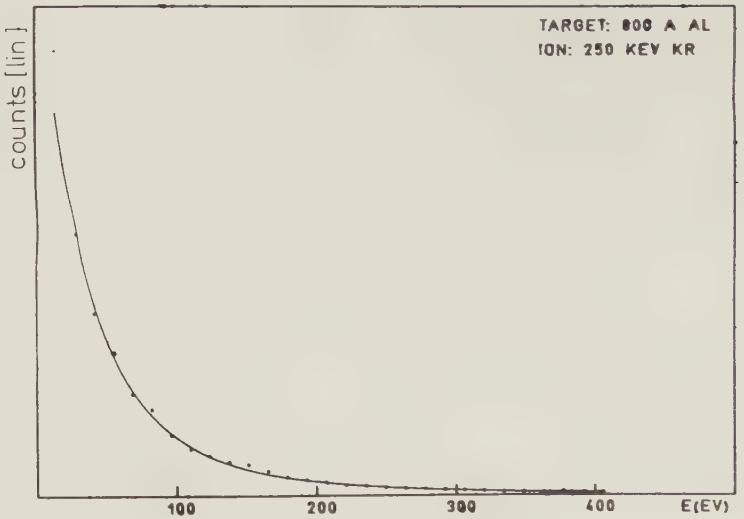


Abb. 28 : Beispiele zu den Fits der Al^+-Energieverteilungen

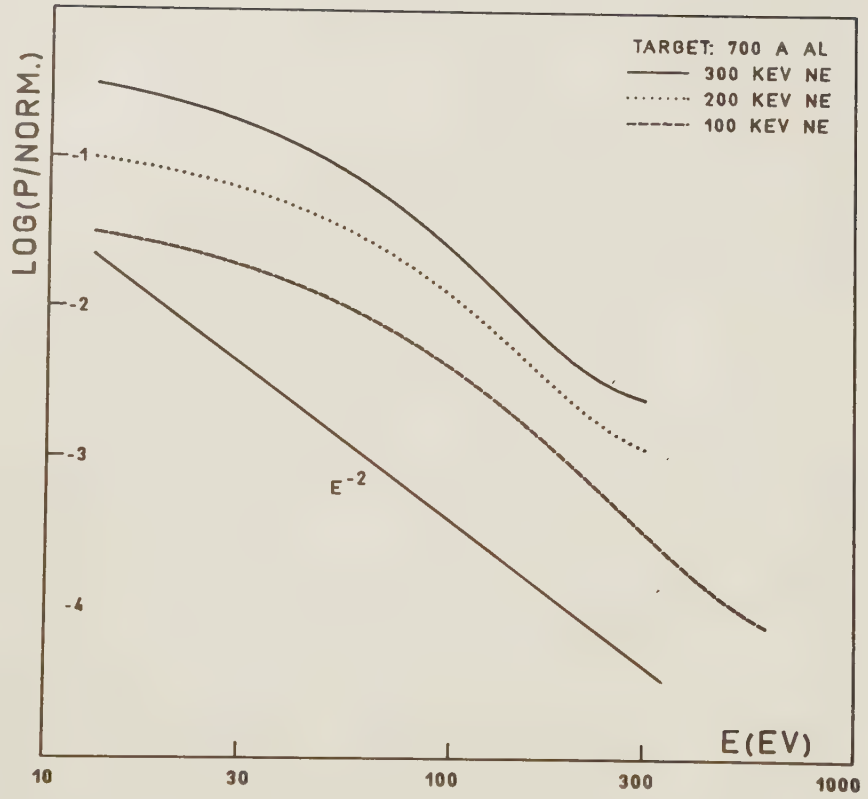


Abb. 29

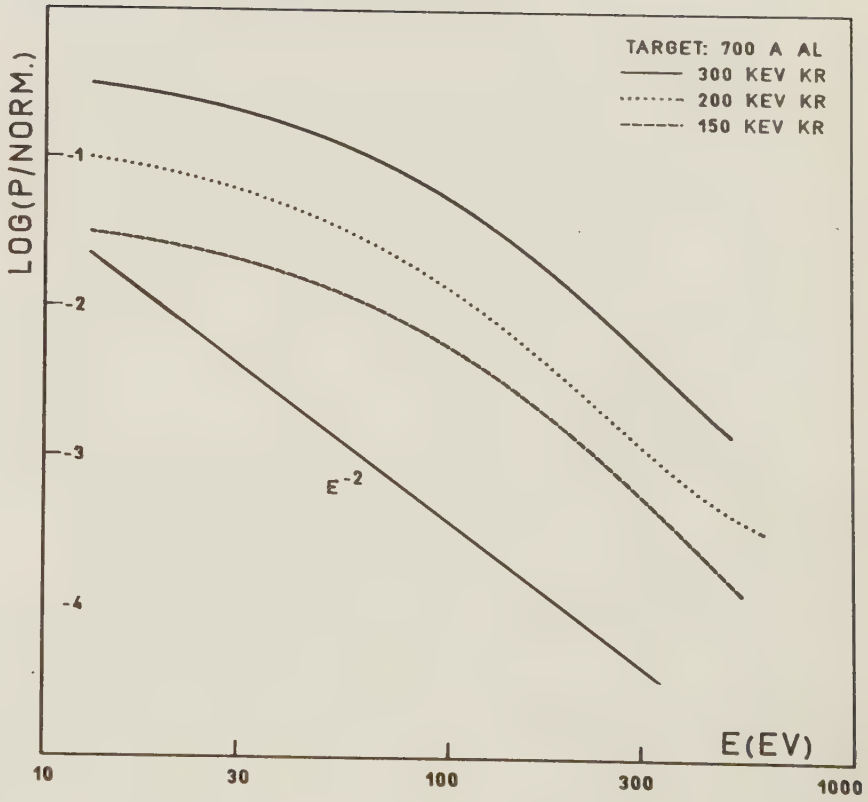


Abb. 30

Fitfunktionen für die Energieverteilung von Al^+

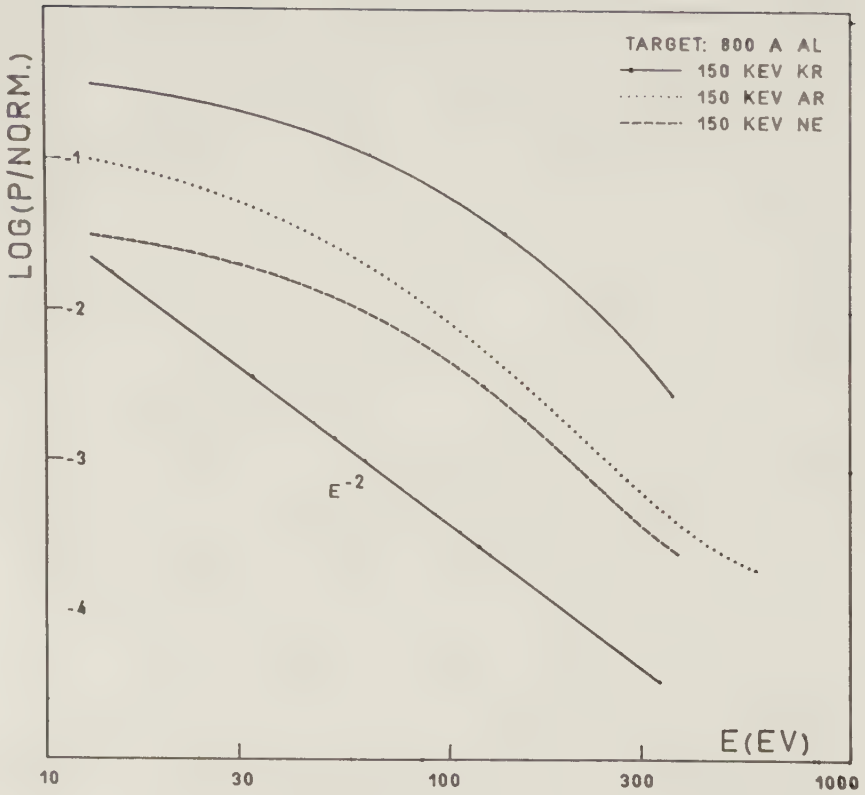


Abb. 31

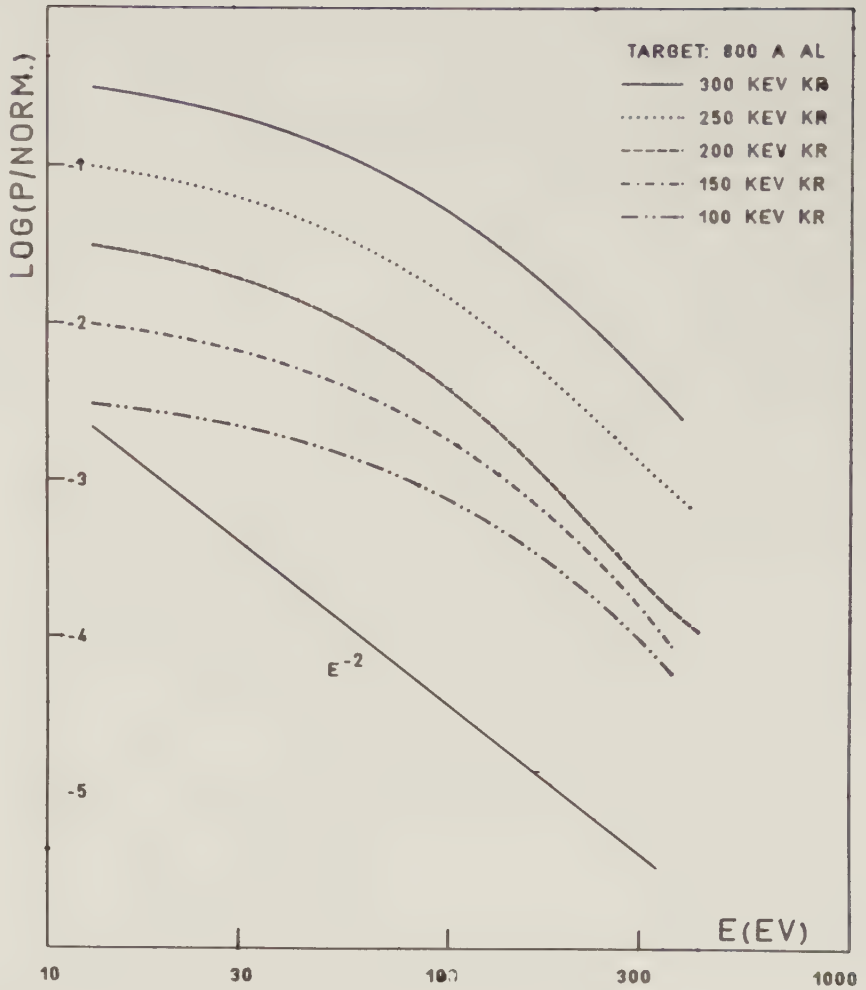


Abb. 32

Fitfunktionen für die Energieverteilung von Al^+

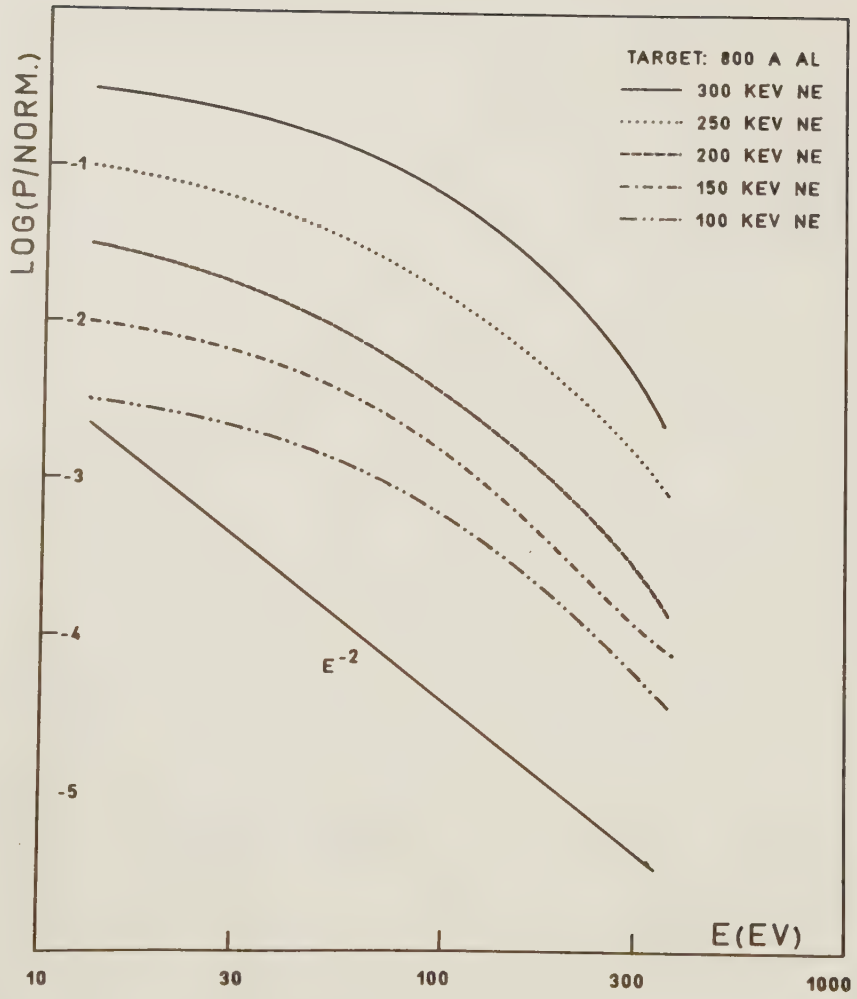


Abb. 33

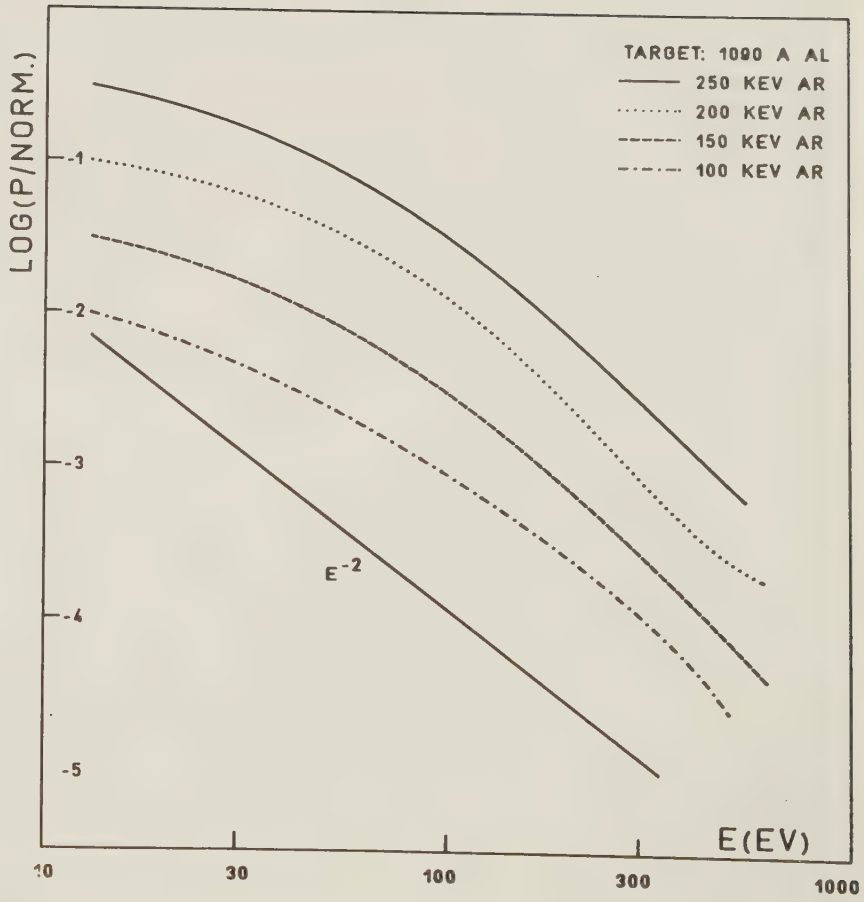


Abb. 34

Fitfunktionen für die Energieverteilung von Al^+

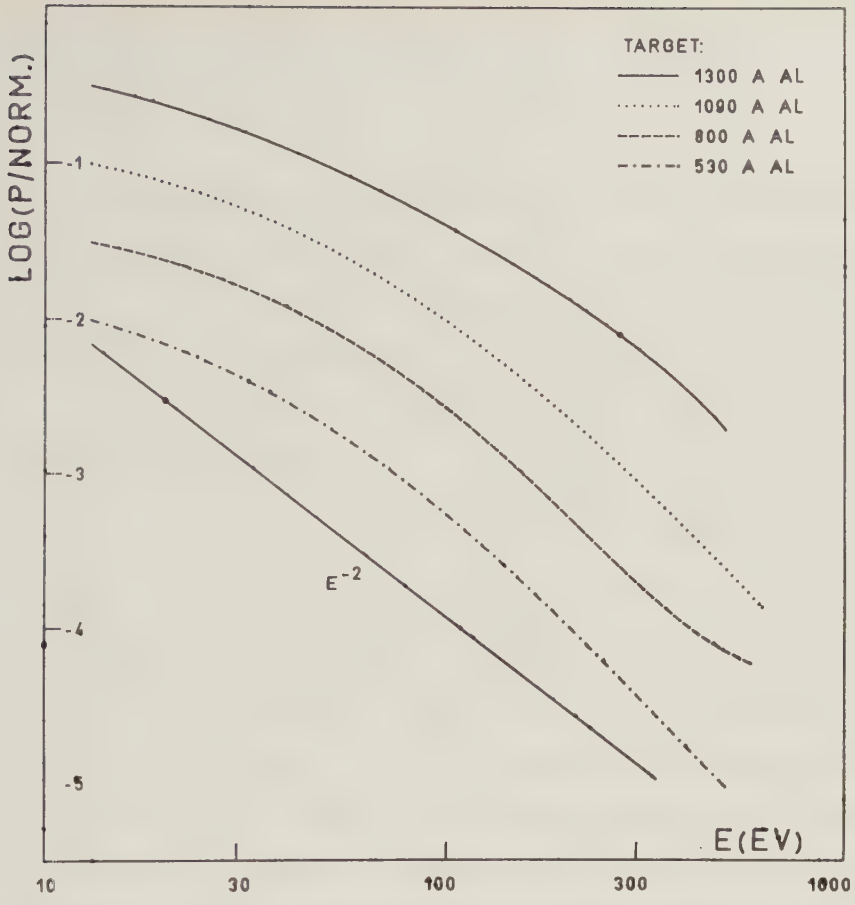


Abb. 35 : Al^+-Energiespektrum für Aluminiumfolien verschiedener Dicke, Ion: 150 keV Ar

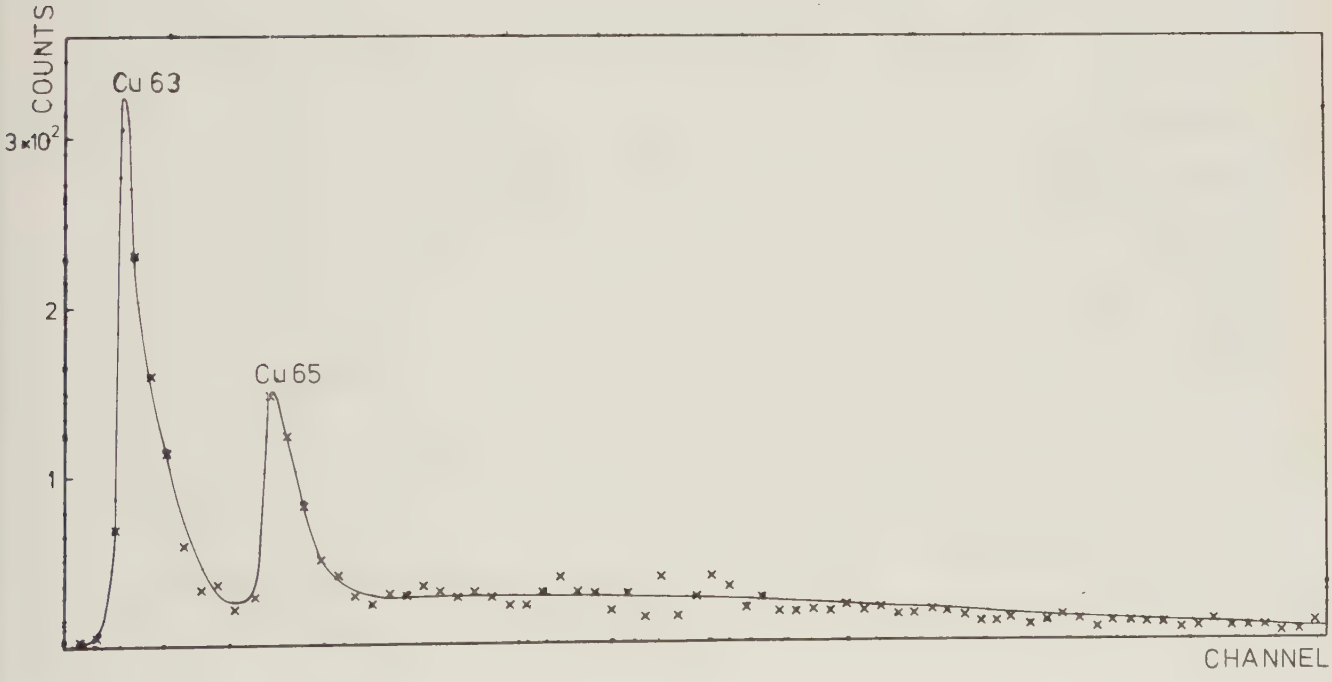


Abb. 36 : Vielkanalspektrum gesputterter Kupfer-Ionen

schnitte. Stöße zwischen Neon und Aluminium finden bei gleichen Ionenenergien eher im inelastischen Bereich statt als Stöße zwischen Krypton und Aluminium, so daß im ersten Fall eine Ionisierung wahrscheinlicher ist. Vor allem muß jedoch berücksichtigt bleiben, daß alle Darstellungen (29 - 35) normiert und gegeneinander verschoben sind, so daß sie keinen Aufschluß über die absolute Größe von P(E) geben. Die relative Sputterausbeute für Neon, Argon und Krypton wurde bereits Abb. 26 entnommen.

Für das Energiespektrum der statistisch emittierten Teilchen haben Thompson [38] und Robinson [42], [43] eine Abhängigkeit von E^{-2} analytisch berechnet, die für Energien etwa oberhalb der Bindungdenergien im Festkörper gelten soll. Numerische Rechnung für Spaltproduktstoßkaskaden in UO_2 [44] ergaben unter Benutzung der Moliere-Darstellung des Thomas-Fermi-Potentials sowohl für emittierte Uran- als auch Sauerstoffatome ebenfalls diese E^{-2}-Abhängigkeit. Die von Thompson aufgenommenen Energiespektren bestätigen gut diese Rechnungen. Geht man davon aus, daß sich das Energiespektrum der neutralen Sputterteilchen tatsächlich wie E^{-2} verhält, so ist zunächst nicht einzusehen, warum die gemessenen Ionen eine Verteilung wie $E^{-2 - |x|}$ aufweisen; denn mit zunehmender Geschwindigkeit wächst für im Festkörper ionisierte Teilchen die Wahrscheinlichkeit, diesen auch ionisiert zu verlassen. Man sollte also $P(E) \sim E^{-2+|x|}$ erwarten. Die beobachtete Verteilung ist aber einfach zu erklären, wenn man berücksichtigt, daß auch mehrfach geladene Aluminiumionen auftreten können, für die $P'(E)$ ebenfalls mit E ansteigt. Dieser Anteil der mehrfach ionisierten Teilchen kann in der Messung der Al^+-Verteilung nicht registriert werden und führt somit zu einem steileren Abfallen des Energiespektrums bei den hohen Energien. Die hier durchgeführten Experimente bilden also keinen Widerspruch dazu, daß das Energiespektrum der neutral emittierten Teilchen der Theorie entsprechend auch für Aluminium wie E^{-2} verläuft.

5.3.2 Messungen an Kupfer, Silber, Nickel

Die Experimente mit Aluminium waren u.a. deswegen für allgemeine Untersuchungen zur Energieverteilung besonders geeignet, weil hierbei nur ein Isotop (Al-27) auftritt. Bei Kupfer und Silber treten dagegen zwei natürliche Isotope auf (Cu-63 und -65 bzw. Ag-107 und -109), bei Nickel sind es fünf, wobei jedoch Ni-58 und Ni-60 dominieren und etwa 94 % aller Nickelisotope ausmachen. Bei der Bestimmung der Energieverteilung wirken sich diese Isotope störend aus, da sich Energie- und Massenverteilung überlagern. In den Abb. 36 und 37 sind die Vielkanalspektren eines Kupfer- bzw. Silberpeaks dargestellt, die diesen Effekt deutlich machen. Für Betrachtungen der relativen Energieverteilung z.B. als Funktion der Ionenenergie reicht es jedoch, die Verteilung rechts vom Peak von Cu-65 zu untersuchen, da die beiden Peaks in einem konstanten Verhältnis zueinander stehen. Der Einfluß des Nebenpeaks, der sich vor allem bei höheren Energien bemerkbar macht, führt hier zu einer flacheren Verteilung. Um Vergleiche mit Aluminium zu ermöglichen, wurde für jeweils ein Spektrum ein Fit durchgeführt, der die Doppelpeaks berücksichtigt. Ansonsten wurde für die Energieverteilungen bei diesen Peaks kein Fit durchgeführt; die Kurven in den folgenden Abbildungen stellen lediglich graphische Interpolationen dar.

Auf Grund der kurzen Lebensdauer der Schichten wurden z.T. Aluminiumfolien eingesetzt, bei denen die Oberfläche mit dem zu untersuchenden Material bedampft wurde. Auf diese Weise wurde erreicht, daß die Proben die Haltbarkeit der Al-Folien hatten. Die Energieverteilungen der entsprechenden Targets weisen jedoch Veränderungen gegenüber den anderen Targets auf. So wurde bei Silber P(E) bei höheren Energien flacher, bei einer relativ dünnen Kupferoberfläche steiler. Die Abbildungen 38 - 43 zeigen die Energiespektren, die sich bei der Zuordnung der gesamten Verteilung zum Peak der höheren Masse ergaben. Die zu beobachtende Abhängigkeit von der Ionenenergie ist in Abb. 40 mit der bei Aluminium vergleichbar. Für Neon ergaben sich wiederum flachere Verteilungen

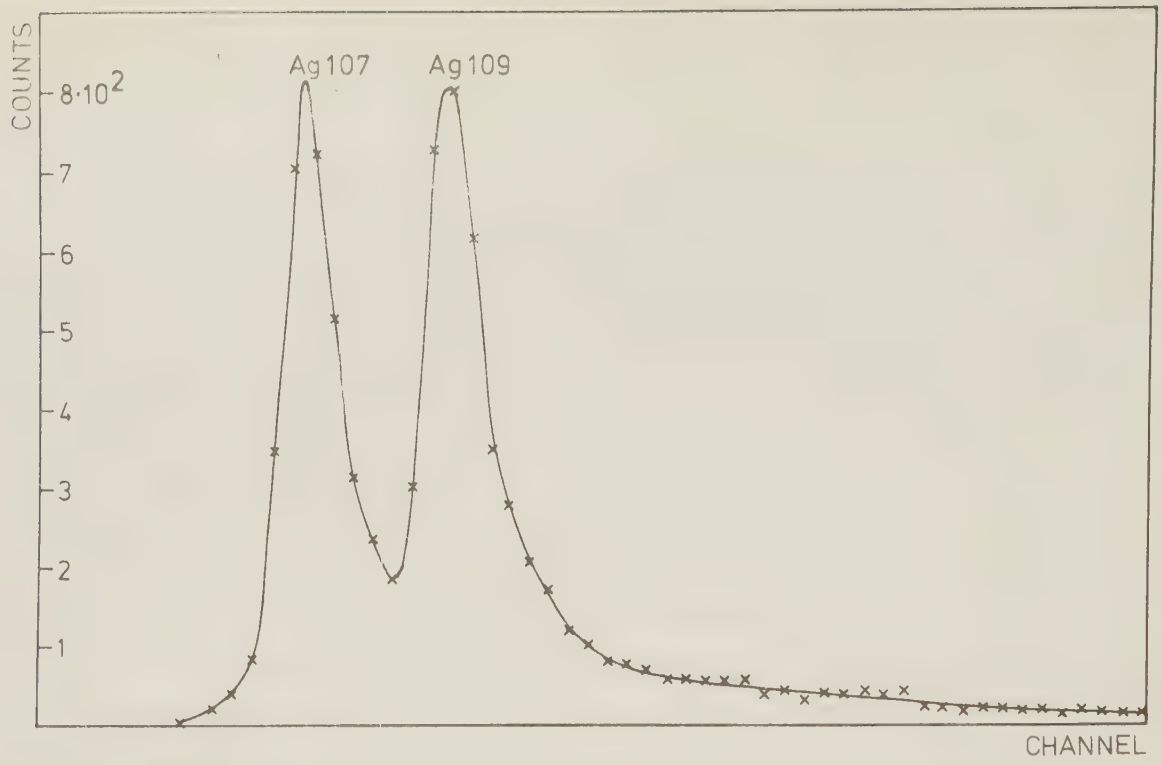


Abb. 37 : Vielkanalspektrum von gesputterten Silber-Ionen

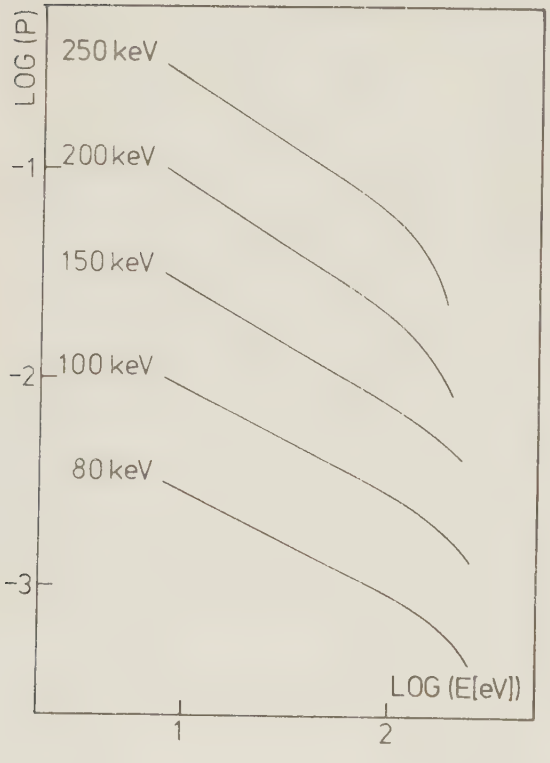


Abb. 38: Cu^+-Verteilung für Neon-Ionen in 600 Å Cu

Abb. 39: Cu^+-Verteilung für Argon-Ionen in 600 Å Cu

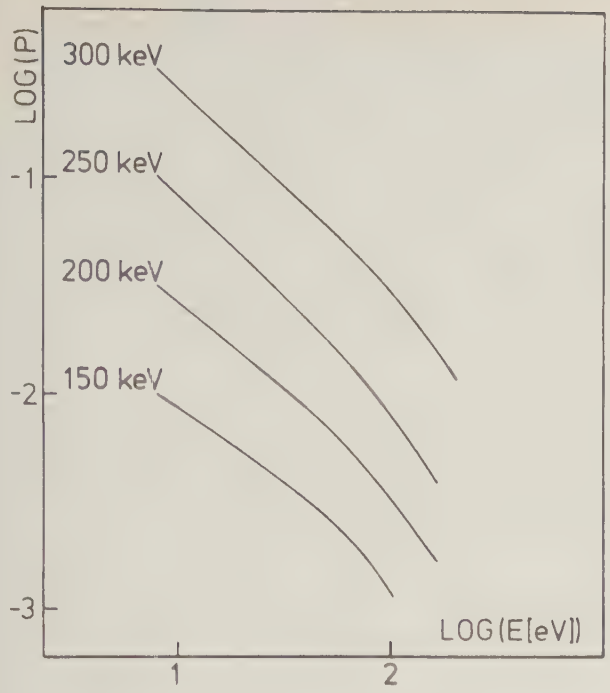


Abb. 40: Cu^+-Verteilung für Argon-Ionen in 850 Å Al mit 120 A Kupfer-Oberfläche

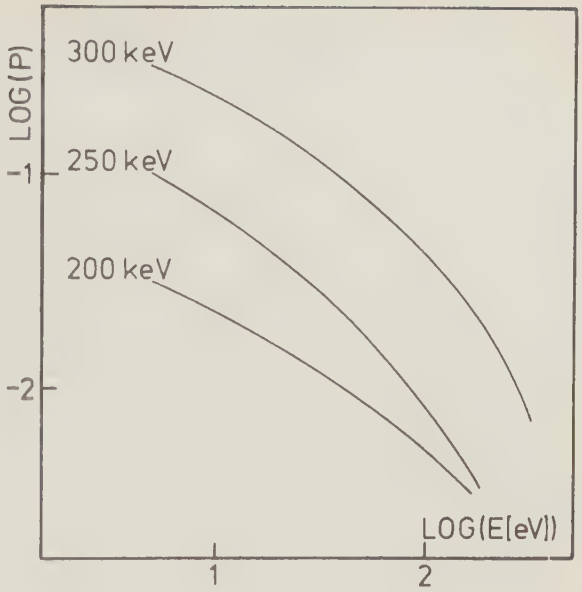


Abb. 41: Ag^+-Verteilung für Neon-Ionen in 600 Å Ag

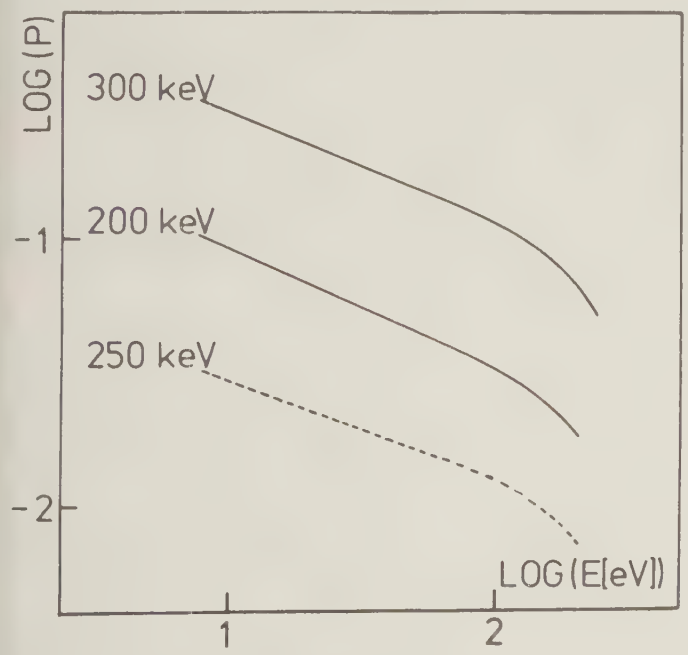


Abb. 42: Ni^+-Verteilung für Argon- bzw. Krypton (gestrichelt)-Ionen in 600 Å Ni

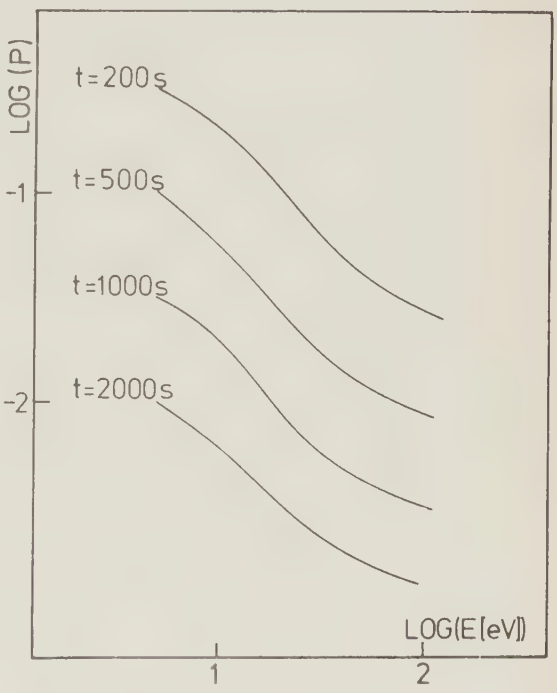


Abb. 43: Ag^+-Verteilung für verschiedene Bestrahlungsdauern bei Beschuß von 700 Å Al mit 300 Å Ag-Oberfläche ($i = 1.6\ \mu A/cm^2$) mit 250 keV Argon-Ionen

als bei Argon. Unterschiede bei den Folien mit aufgedampfter Oberfläche können dadurch bedingt sein, daß bei diesen Targets bereits nach kurzem Ionenbeschuß an der Oberfläche auch Aluminium zu finden war (s.u.), das den Ionisationsmechanismus sicherlich beeinflußt hat.

Abb.44 liefert eine Gegenüberstellung der Energiespektren einfach positiver Ionen, die beim Transmissionsputtering an Aluminium-, Silber-, Kupfer- und Nickelfolien mit 250 keV-Argon-Ionen erhalten wurden. Im Gegensatz zu den Darstellungen 38 - 43 sind hier Fits wiedergegeben. Es wurden die gleichen Parameter wie bei den Fits für Aluminium verwandt, nur stellte die Fit-Fuktion eine Überlagerung der Form $P(E) = C_1 P(E + E_o) + C_2 \cdot P(E)$ dar. Die Konstanten sind die relativen Konzentrationen der Isotope. Bei 300 eV haben die Kurven folgende Steigung: $Al = E^{-2.35}$, $Ag = E^{-1.77}$, $Ni = E^{-1.18}$, $Cu = E^{-1.0}$. Diese Ergebnisse stimmen qualitativ recht gut mit den in [45] von Jurela dargestellten Spektren überein. Es kann daher geschlossen werden, daß sich die Energiespektren für Reflexions- und Transmissionsputtering nicht wesentlich unterscheiden.

Auf Grund der deutlichen Differenzen im Energiespektrum der gesputterten Teilchen für die einzelnen Metalle muß angenommen werden, daß verschiedene Mechanismen zu Ionenausbeute beitragen. In 5.3.1 ist bereits festgestellt worden, daß bei Aluminium Neutralteilchen und Ionen offensichtlich die gleiche Energieverteilung aufweisen. Eine derartige Übereinstimmung ist zu erklären, wenn Ionisierung und Energieübertrag gleichzeitig stattfinden und die Neutralisierungswahrscheinlichkeiten gering sind. Diese Bedingungen sind erfüllt, wenn durch die Stoßkaskade Al_2O_3 Moleküle in Oberflächennähe gespalten werden. Entstehen die Ionen tiefer im Innern des Festkörpers, so ist die Neutralisierung wahrscheinlicher. Für die besondere Form von P(E) bei Aluminium dürfte daher vor allem die Oxidoberfläche verantwortlich sein. Bei den anderen Metallen verläuft P(E) flacher, d.h. bei höheren Energien treten Teilchen mit größerer Wahrscheinlich-

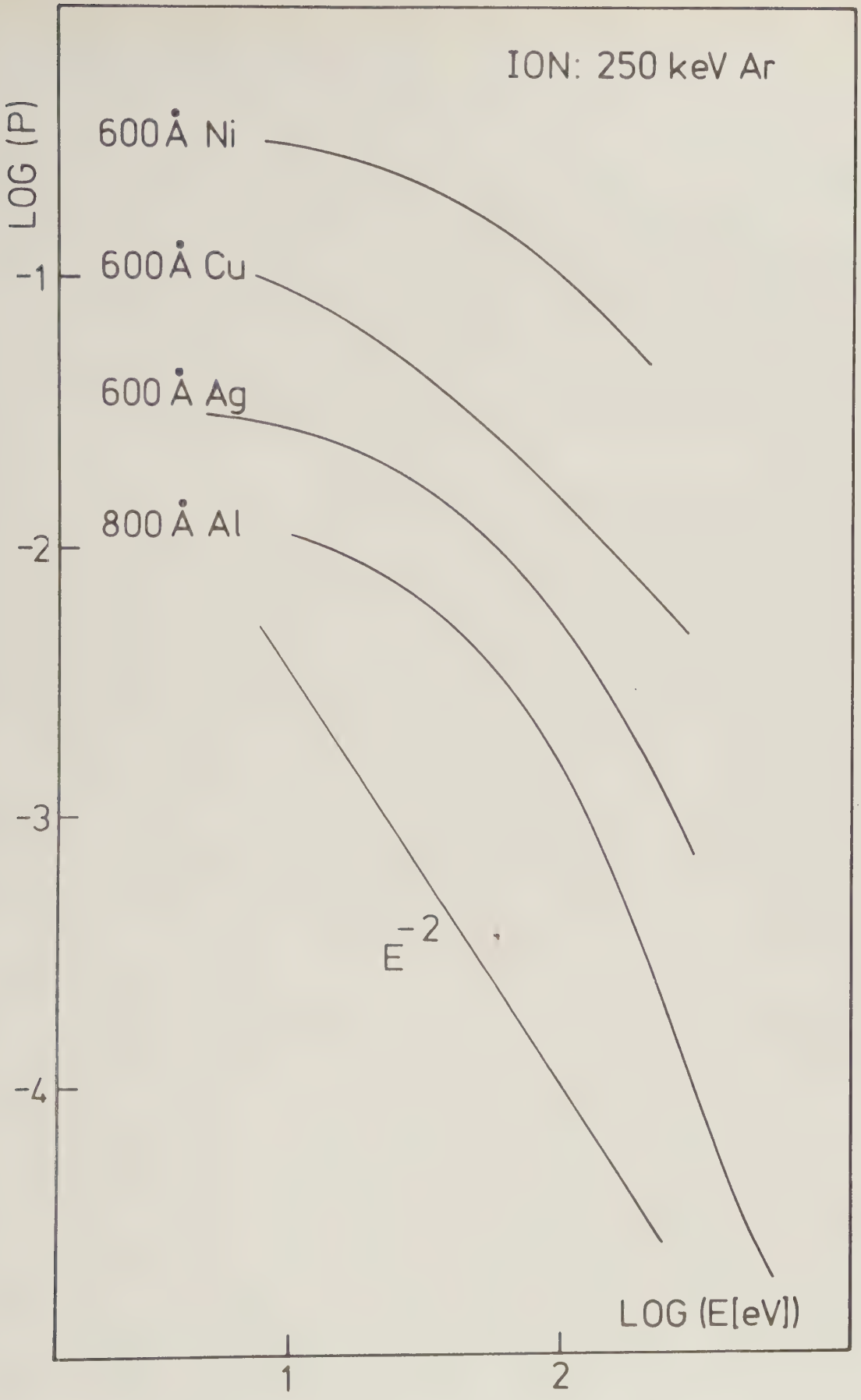


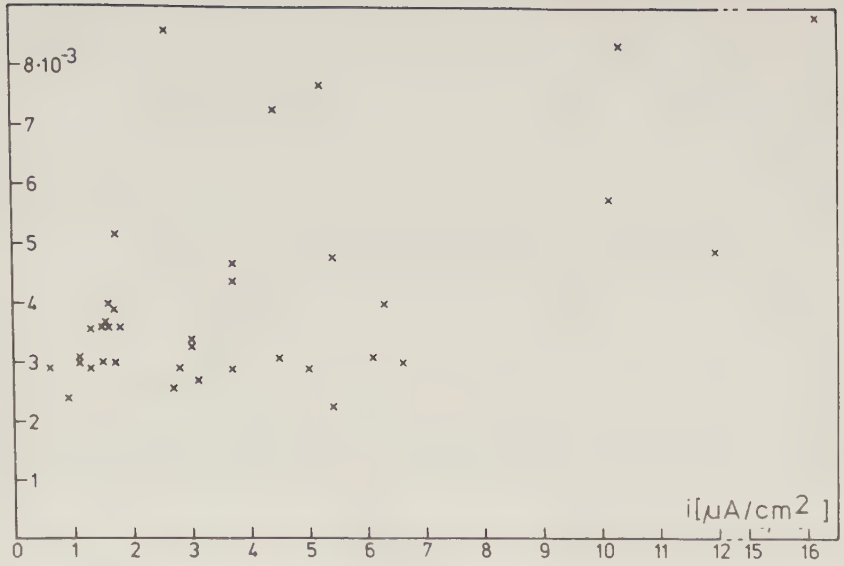
Abb. 44: Energiespektrum einfach positiver Metallionen bei Folienbeschuß mit 250-keV-Argon-Ionen; die gemessenen Energieverteilungen von Metallen mit mehreren Isotopen wurden hierbei auf die Verteilung eines einzelnen Isotops umgerechnet.

keit ionisiert durch die Oberfläche. Nimmt man auch hier für das Neutralteilchenspektrum E^{-2} als Energieabhängigkeit an, so kommt darin die geschwindigkeitsabhängige Neutralisierungswahrscheinlichkeit zum Ausdruck. Bei Kupfer ist diese offensichtlich erheblich höher als z.B. bei Silber. Prinzipiell können also die Energiespektren gesputterter Ionen dazu herangezogen werden, die Neutralisierungswahrscheinlichkeiten von oxidfreien Metallen zu bestimmen.

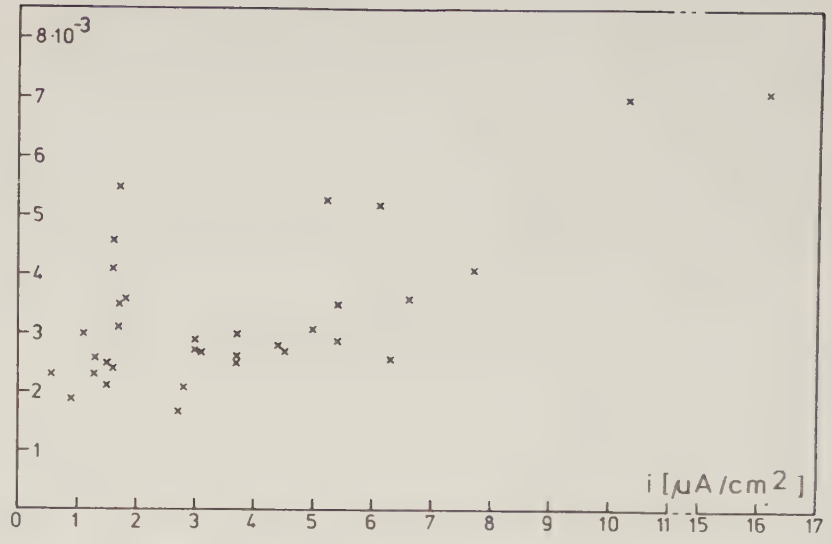
5.4 Beobachtung von mehratomigen Ionen

Wie bei der Diskussion der Sputterspektren bereits erwähnt wurde, treten neben dem Al^+-Peak auch sogenannte Cluster-Peaks (AlO^+, Al_2^+, Al_2O^+) auf. Infolge des hohen Untergrundes bei diesen Experimenten waren Cluster höherer Massen nicht mehr meßbar. Aus anderen Untersuchungen ist jedoch bekannt, daß selbst Bruchstücke mit mehr als zehn Atomen beobachtet werden können [46 - 48]. Die Ursachen für die Entstehung der Cluster sind nicht bekannt. Die von Joyes und Leleyter [49] berechneten Ionisierungsenergien können qualitativ die gemessenen Oszillationen der Cluster-Ausbeute mit deren Größen wiedergeben, erklären aber nicht ihr Entstehen. Ferner ist vor allem bemerkenswert, daß die Cluster Energien bis ca. 100 eV aufweisen [46], [47].

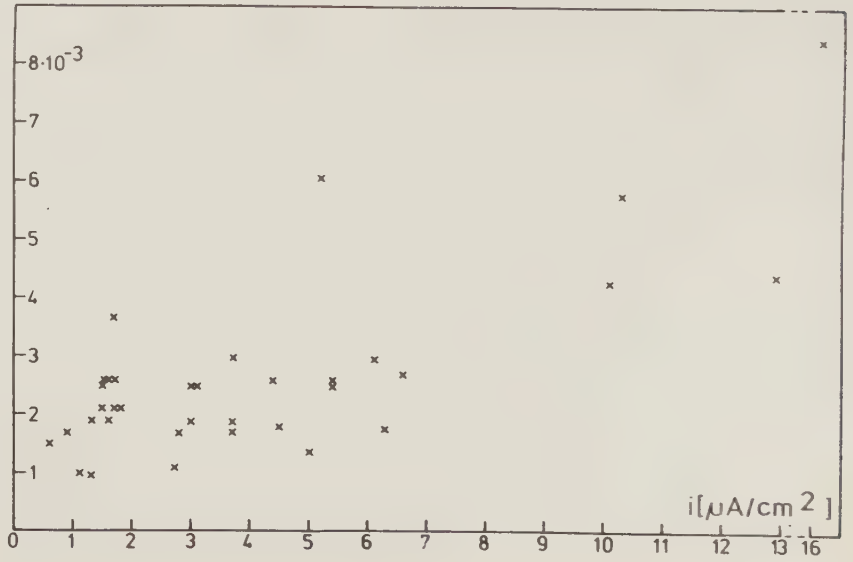
Um zunächst einmal einen Überblick über die Cluster-Ausbeute beim Transmissionssputtering zu erhalten, wurden die Verhältnisse der Peakintegrale $V_1 = AlO^+/Al^+$, $V_2 = Al_2^+/Al^+$ und $V_3 = Al_2O^+/Al^+$ für verschiedene Messungen an Aluminiumfolien ermittelt. In den Abbildungen 45 sind diese Verhältnisse als Funktion der Ionenstromdichte (i), in den Abb. 46 als Funktion der nuklearen Stoppingoower (S_n) wiedergegeben. In beiden Fällen ergeben sich starke, weitgehend unsystematische Schwankungen. Diese dürften unabhängig von der physikalischenRelevanz der gewählten Parameter in erster Linie durch die unterschiedlichen Oberflächenzustände bestimmt sein. Während das Verhältnis AlO^+/Al^+ sich in Abb. 45a und Abb. 46a völlig unsystematisch verändert, ist für Al_2^+/Al^+ und



45a



45b



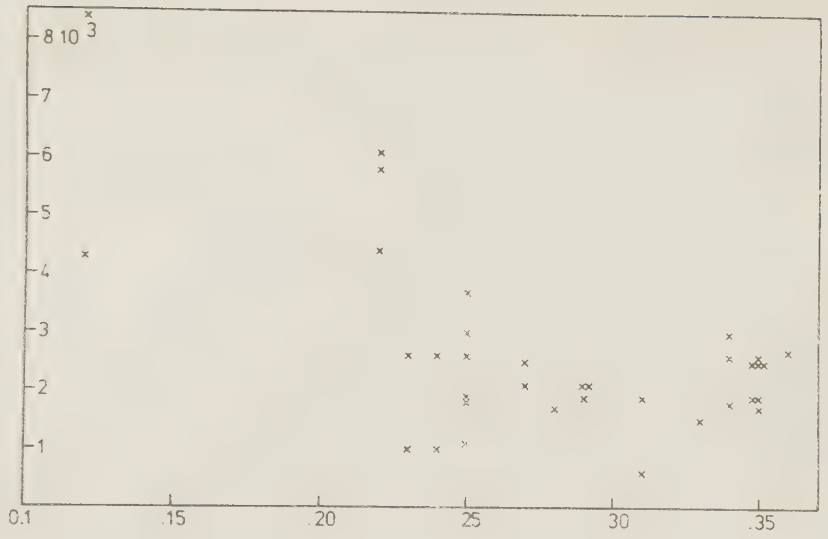
45c

Abb.45 : Clusterausbeuten an Aluminiumfolien, bezogen auf die Al^+-Ausbeute, als Funktion der Stromstärke I/cm^2

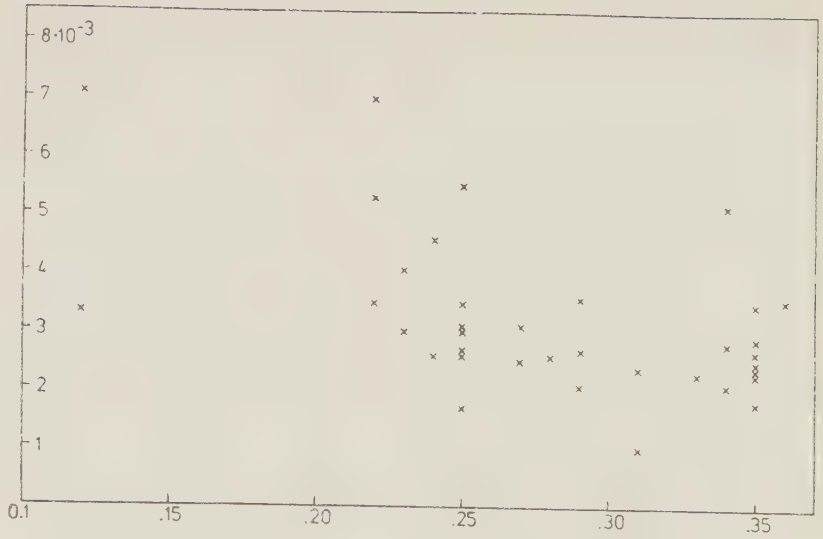
a) AlO^+/Al^+

b) Al_2^+/Al^+

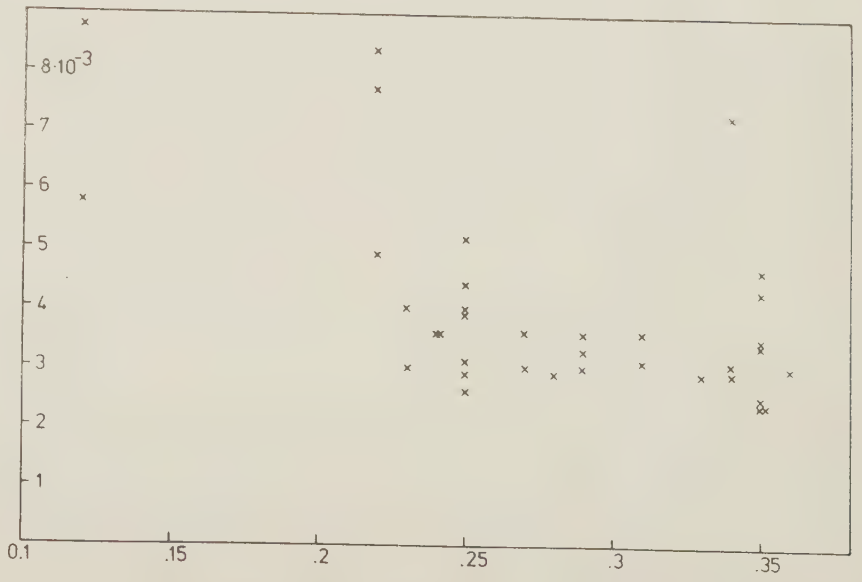
c) Al_2O^+/Al^+



46a



46b



46c

Abb. 46 : Clusterausbeuten an Aluminiumfolien, bezogen auf die Al^+-Ausbeute, als Funktion der nuklearen Stoppingpower S_n

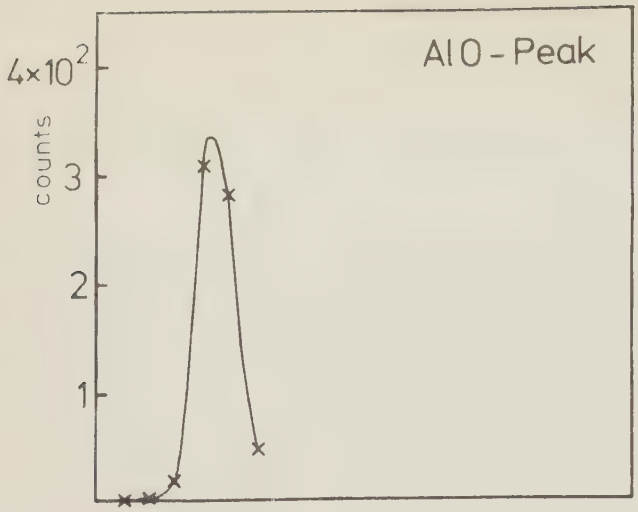
a) AlO^+/Al^+

b) Al_2^+/Al^+

c) Al_2O^+/Al^+

Al_2O^+/Al^+ jeweils ein geringfügiger Zusammenhang mit i bzw. S_n zu bemerken. Diese Quotienten steigen mit i und fallen mit S_n. Diese Beziehung zwischen V_2 und i bzw. S_n ist vergleichsweise deutlich. Ein Überschneiden von Stoßkaskaden primärer Ionen ist bei der geringen Stromdichte äußerst unwahrscheinlich, so daß dieser Zusammenhang wiederum eine Folge der Oberflächenbedingungen oder der mit der Stromstärke steigenden Targettemperatur sein dürfte. Es muß jedoch festgestellt werden, daß die ungewöhnlich hohen Werte für V_i jeweils an einer Sorte Folien gemessen wurden, die bei den Experimenten zum Energieverlust deutliche Kristalleffekte zeigten. Es ist daher nicht ausgeschlossen, daß die Cluster-Ausbeute hierbei z.B. mit fokussierten Stoßfolgen zusammenhängt.

Deutlichere Unterschiede als bei den V_i ergeben sich für die Form der drei Peaks. Den Abbildungen 47 und 48 ist sofort zu entnehmen, daß der Al_2O^+-Peak weitgehend symmetrisch ist, d.h. die Cluster weisen keine breite Energieverteilung auf. Demgegenüber verlaufen die Al_2^+-Peaks deutlich asymmetrisch, die Energien reichen bis über 100 eV (Abb. 49). Bei AlO^+ tritt ein störender Nebenpeak - wahrscheinlich CO_2 - auf. Soweit der Verlauf noch verfolgt werden kann, ist keine Verbreiterung sichtbar. Die bei reinen Metall-Clustern beobachteten höheren Energien treten bei Clustern mit Sauerstoff also nicht auf. Geht man davon aus, daß innerhalb der Stoßkaskade die Energieübertragung bei Clustern durch Stöße erfolgt, so muß man annehmen, daß bei den sauerstoffhaltigen Bruchstücken infolge deren größerer Bindungsenergie höhere kinetische Energien auftreten können. Nimmt man an, daß es sich bei Clustern um Oberflächenbereiche der Kaskaden handelt, für die keine Impulsübertragung stattgefunden hat, die die Bindungskräfte übertrifft, so wären allenfalls kinetische Energien im Bereich der Bindungsenergie zu erklären. Als kollektiver Beschleunigungsmechanismus wären noch Aufladungserscheinungen als Folge der Oxidoberfläche denkbar, doch können hierbei die verschiedenen Cluster-Arten nicht selektiv beschleunigt werden. So ist es wahrscheinlich, daß die Energie der mehratomigen Bruchstücke für den Entstehungsort charakteristisch

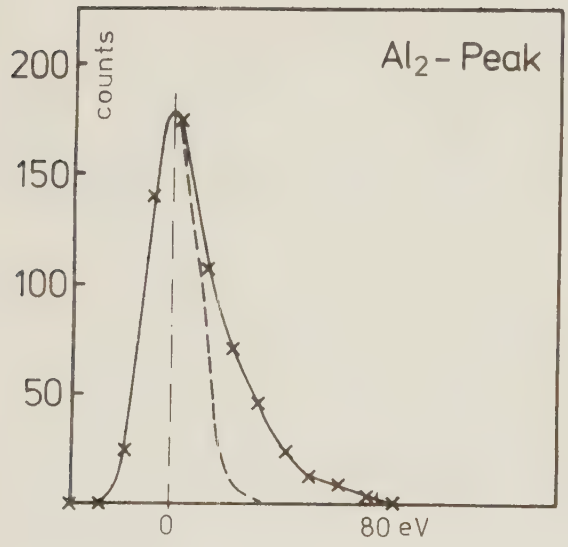


47 a

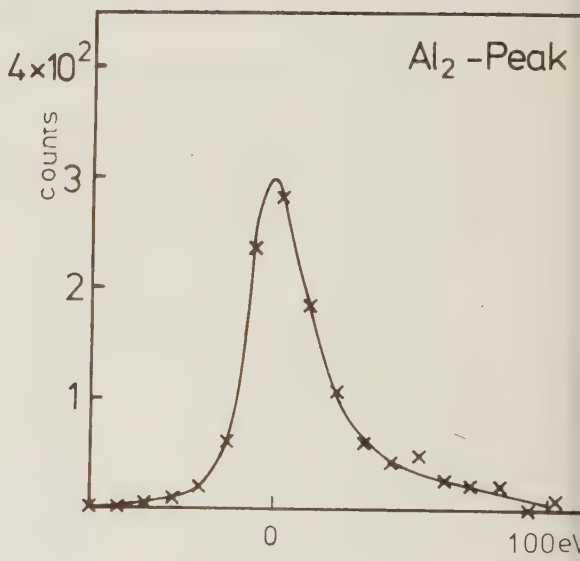
Vielkanalspektren von Cluster-Peaks

Abb. 47: Ion: 125 keV Ar,
Target: 530 Å Al

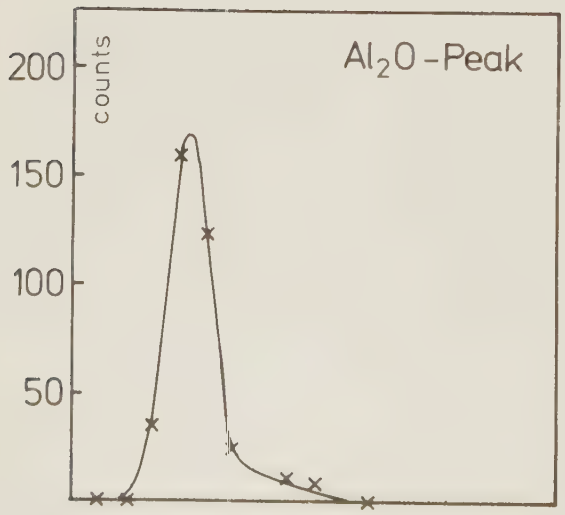
Abb. 48: Ion: 150 keV Ar,
Target: 800 Å Al



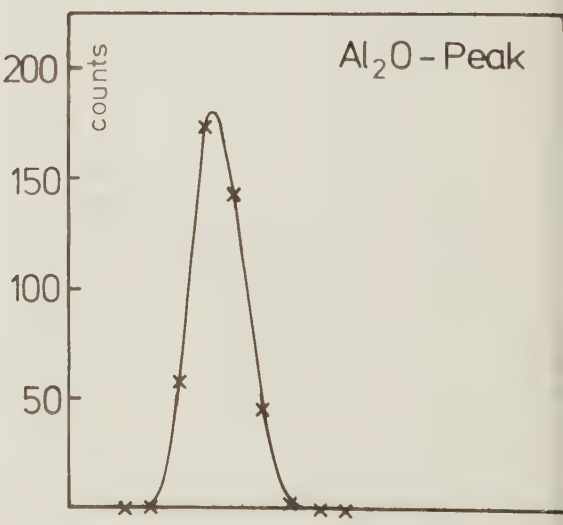
47 b



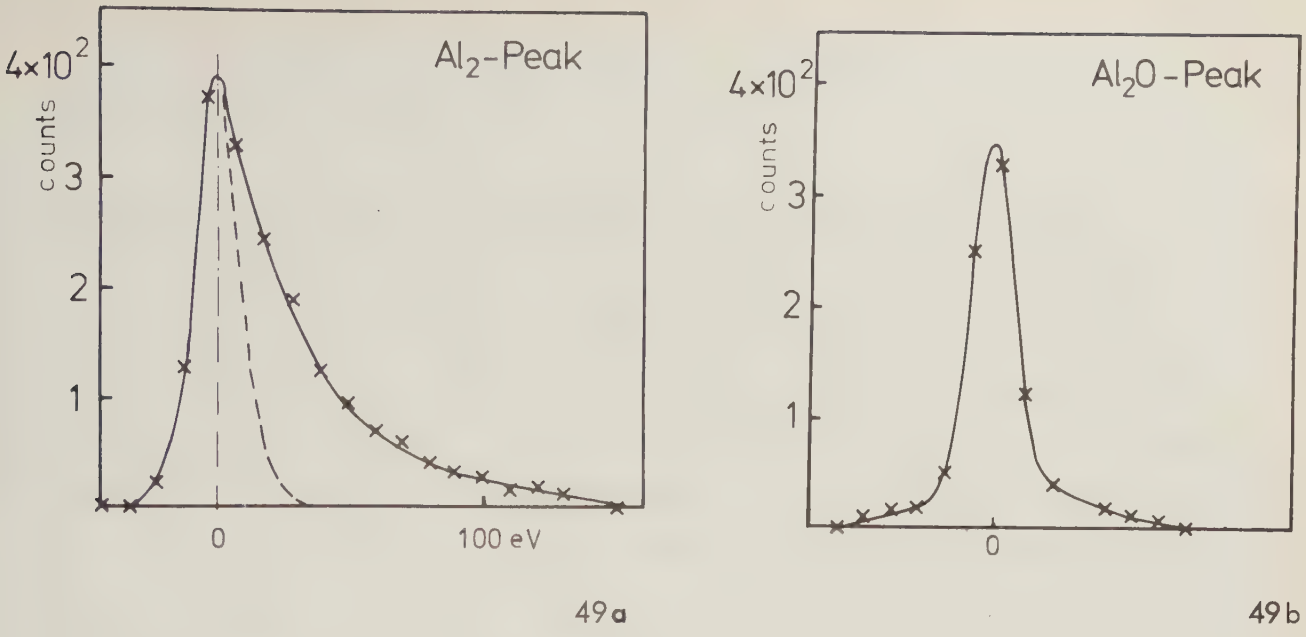
48 a



47 c



48 b



49a 49b

Abb. 49: Vielkanalspektren von Cluster-Peaks
Ion: 150 keV Kr, Target: 700 Å Al

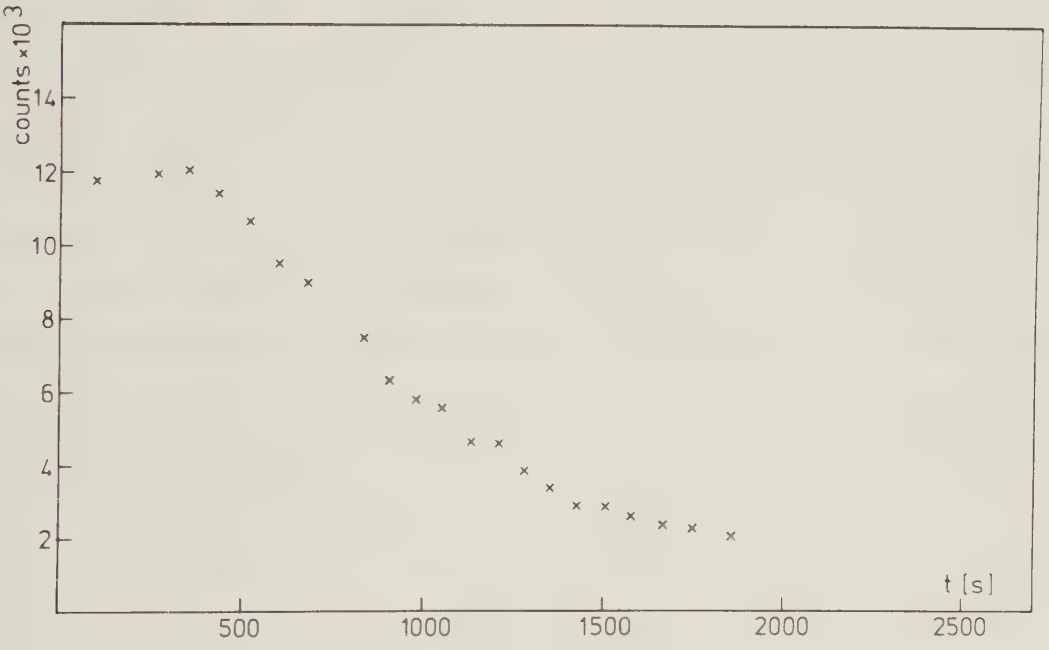


Abb. 50 : Absolutmessungen der Transmissionssputtering-Ausbeute an einer 200 A Kupfer-Oberfläche auf 700 A Aluminium,
Ion: 250 keV Ar, $i = 1.62\ A/cm^2$. Dargestellt ist die Cu-Zählrate als Funktion der Zeit in Sekunden

ist: enthalten sie Sauerstoff, so sollten sie aus der Al_2O_3-Schicht der Oberfläche emittiert worden sein; die Al_2^+-Cluster dagegen müssen aus der Tiefe stammen, wo der Sauerstoffgehalt bereits niedriger ist. Es ist wahrscheinlich, daß die Zusammensetzung der Al_2O_3-Schicht infolge des starken Ionenbeschusses nicht mehr stöchiometrisch ist. Vielmehr dürfte sich ein Konzentrationsgefälle einstellen, wie es auch im Zusammenhang mit der Stromdichteabhängigkeit der Sputterausbeute gefordert worden ist.

Die Experimente werfen nun die Frage auf, wie Cluster mit Energien von z.B. 100 eV aus tieferen Zonen der Schicht unzerstört an die Oberfläche gelangen können. Ein Festkörper ist für diese Teilchen undurchlässig. Es ist also zu fordern, daß die Schicht sich am Ort und zur Zeit der Cluster-Emission in einem nicht festkörperähnlichen Zustand befunden hat. Eine mögliche Erklärung liefert das bereits erwähnte Modell der "thermal spikes". In diesen spikes können sich für einen Zeitraum der Größenordnung 10^{-12} sec die Gitterbausteine quasi frei gegeneinander bewegen. Sie können entstehen, wenn schwere Ionen etwa der Energie 1...10 keV abgebremst werden. Dabei steht in Volumina, die durch die Reichweiten von primären und angestoßenen Teilchen gegeben sind, kurzzeitig eine Energie zur Verfügung, die ausreicht, um alle darin enthaltenen Teilchen aus der Gitterbindung zu lösen. Über diese mögliche Ausdehnung der spikes ist wenig bekannt. In [39] wird für mit Xenon bombardierte Goldtargets ein Radius von 100 Å bei einer spike-Temperatur von 1600 °K angegeben. Diese Daten entstammen einem Fit, der für die bereits besprochenen Experimente dieser Arbeit an dem thermischen Peak des Energiespektrums vorgenommen wurde. Die Fit-Funktion wurde aus einem thermischen Modell abgeleitet, das jedoch die typischen Cluster-Energien (z.T. 100 eV gegnüber 0.1 eV in den thermal spikes) nicht deuten kann. Die spike-Theorie hat in letzter Zeit Auftrieb vor allem durch Experimente von Andersen und Bay [50] erhalten, die an Silbertargets die Sputterausbeuten S von Se^+ und Se_2^+ verglichen. Die Versuche ergaben, daß S/Atom für die Molekülionen deutlich größer war. Der Grund hier-

für ist in dem möglichen Überschneiden der Stoßkaskaden der im Target getrennten Molekülbausteine zu sehen. Da dieser Effekt die Entstehungswahrscheinlichkeit der spikes erhöht, liefert dieses Experiment einen Hinweis auf den Einfluß von spikes bezüglich der Sputterausbeute. Unter Benutzung von Ergebnissen über die Energieablagerung durch Stoßkaskaden [51] schätzte Sigmund [52] mittlere Energie und Lebensdauer von spikes ab. Hierbei zeigte sich, daß spike-Bildung bei Ionenenergien um 100 keV besonders wahrscheinlich ist. Die mittleren Anregungsenergien liegen um 10 eV, typische Lebensdauern bei 10^{-12} sec. Sigmunds Rechnungen erhärten die Annahme eines Zusammenhanges zwischen thermal spikes und Clustern, indem sie die Energie der Bruchstücke richtig bestimmen. So zeigt sich, daß die bei Al_2^+-Clustern gemessene hohe Energie auch in den thermal spikes zu erwarten ist. In Sigmunds Rechnungen werden indes keine Aussagen über die Größe der spikes gemacht. Insofern dürften gerade Messungen an Clustern interessant sein, die ja offensichtlich z.T. aus größeren Tiefen der Schicht stattmen. Nimmt man Proben, deren Zusammensetzung als Funktion der Tiefe bekannt ist, also z.B. Schichten mit dünner Aufdampfoberfläche, so läßt sich anhand der Cluster feststellen, welche Größe die thermal spikes haben. Prinzipiell lassen auch die hier durchgeführten Messungen derartige Schlüsse zu, doch müßte dazu die Zusammensetzung der Aluminiumtargets in Oberflächennähe bekannt sein.

Unabhängig davon, daß Sigmunds Rechnungen die Cluster-Energien beschreiben können, bleibt die Frage offen, wie die Cluster bei den hohen mittleren Anregungsenergien der spikes diese unzerstört verlassen können: bildet sich ein spike so dicht an der Oberfläche, daß er diese schneidet, so werden seine oberflächennächsten Atome den Festkörper verlassen. Dadurch entsteht an der Grenze spike - Vakuum ein starkes Impuls- bzw. Druckgefälle, so daß weitere Atome den spike-Bereich verlassen werden. Da dieses Gefälle eine durch die Geometrie von spike und Oberfläche relativ eng definierte Richtung hat, können die im Innern eines spikes noch als Cluster vorhandenen Atome eine Beschleunigung in gleicher Richtung erfahren, die die Bindungskräfte nicht übersteigt. Ein derartiger Prozeß setzt

eine Lebensdauer der spikes von der Größe mehrerer Gitterschwingungen voraus (10^{-13} s). Wie Sigmunds Rechnungen zeigen, ist diese Voraussetzung jedoch erfüllt. Der Grund für diese relativ langen Lebensdauern dürfte letztlich darin liegen, daß die Atome im äußeren spike-Bereich Energien unterhalb der Bindungsenergie der Gitteratome nur noch in Form von Gitterschwingungen abgeben können. Die beim Aufbau der Gitterschwingungen auftretenden Zeitkonstanten sind für die Entstehung der thermal spikes verantwortlich.

5.5 Absolutmessungen zur Sputterausbeute

Absolutmessungen von Reflexions-Sputterraten werden allgemein mit Aktivierungsanalyse, Wägung oder Schichtdickennachweis durch Schwingquarze durchgeführt. Der Einsatz von Apparaturen, die Ionen registrieren, ist hierfür an sich nicht günstig, da allgemein weder die Nachweisempfindlichkeit des Spektrometers noch die Ionenausbeute beim Sputtering bekannt sind, ohne die auf die Neutralsputterraten nicht geschlossen werden kann. Eine sehr elegante Methode zur Absolutmessung hat Eckstein [53] angewandt, indem er die Abtragung von Niobschichten mit Hilfe der Protonen-Rückstreuung erfaßte. Dabei dienten die Protonen sowohl zum Sputtering als auch zur Schichtdickenmessung. Die einzig bekannte Absolutbestimmung beim Transmissionsputtern haben Perkins und Stroud 1972 veröffentlicht [37]. Die Aluminiumfolien wurden hier mit 30 - 100 keV Ar^+-Ionen beschossen und das aufgefangene Aluminium aktivierungsanalytisch nachgewiesen. In Anbetracht des geringen veröffentlichten Datenmaterials wurde in dieser Arbeit auch eine Abschätzung der Absolutraten bei Kupfer- und Silberfolien versucht. Da die betreffenden Methoden noch nicht für derartige Messungen eingesetzt wurden, stehen die prinzipiell damit verbundenen Probleme im Vordergrund.

5.5.1 Messungen an aufgedampften Oberflächenschichten

Bei diesen Messungen bestanden die Targets aus Aluminiumschichten mit einer aufgedampften Kupfer- bzw. Silberoberfläche. Meßgröße während des Transmissions-

sputterings war die Veränderung des Cu- bzw. Ag-Oberflächenpeaks mit der Ionendosis bzw. der Zeit. Für ein gleichmäßiges Absputtern hätte dieser Peak so lange etwa konstant bleiben müssen, wie die Aluminiumschichten noch völlig von dem Oberflächenmaterial bedeckt waren, und anschließend erlativ schnell abnehmen müssen. Die Abbildungen 50 und 51 zeigen das tatsächliche Verhalten der Peaks. Die Messung mit Kupfer wurde an einer 200 Å dicken Oberfläche, die mit Silber an einer 320 Å dicken Oberfläche auf 700 Å Aluminium durchgeführt, die Stromdichte der 250-keV-Argon-Ionen lag bei 1.62 $\mu A/cm^2$. Im Gegensatz zu dem erwarteten Verlauf bleibt die Zählrate des Oberflächenpeaks nur kurzzeitig konstant und fällt dann etwa exponentiell ab. Schwankungen der Stromdichte i über die Targetfläche (ϕ = 2 mm) können hierfür kaum verantwortlich sein, denn i müßte sich schon um den Faktor fünf ändern, um die Messung zu erklären. Die Stromstärke I war über den gesamten Zeitraum konstant und wurde mit Hilfe eines ADC's kontrolliert. Vielmehr dürfte der gemessene Verlauf durch eine Verschmierung des Ausgangsprofils hervorgerufen worden sein. Hierfür kommt in erster Linie eine strahlungsinduzierte "Diffusion" von Kupfer in Aluminium bzw. von Aluminium in Kupfer in Frage. Diese Annahme wurde überprüft, indem bei einer weiteren Messung (s.u.)beobachtet wurde, wie sich beim Sputtern von Aluminium mit Kupferoberfläche der Al^+-Peak aufbaut.

Da die Sputterausbeuten in Kupfer bzw. Silber ermittelt werden sollen, kann hierfür nur der konstante Bereich der Verteilung herangezogen werden; denn das Abfallen der Zählrate bedeutet ja, daß sich im Oberflächenbereich schon das diffundierte Targetmaterial Aluminium befunden hat, das dann anstelle des Kupfers bzw. Silbers abgetragen wurde. Nimmt man an, daß sich die Ionisierungswahrscheinlichkeit des Oberflächenmaterials durch die Anwesenheit des Aluminiums nicht ändert, so ist die Fläche F_∞ unter den Meßpunkten ein Maß für das aufgedampfte Oberflächenmaterial. Hierbei ist der Kurvenverlauf in geeigneter Weise gegen die Zählrate Null zu extrapolieren. In diesem Falle wurde einfach eine Gerade durch die Meßpunkte bei den höchsten Ionendosen gelegt und verlängert. Die so erhaltenen Flächen

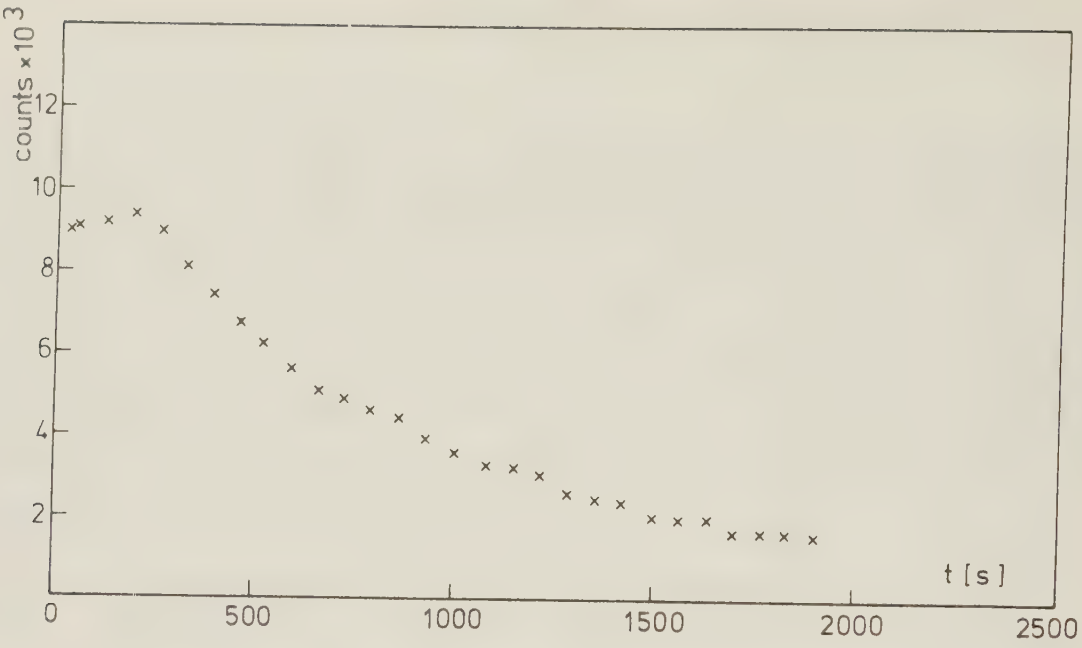


Abb. 51 : Absolutmessung der Transmissionssputtering-Ausbeute an einer 320 Å-Silber-Oberfläche auf 700 A Aluminium,
Ion: 250 keV Ar, i = 1.62 $\mu A/cm^2$. Dargestellt ist die Ag-Zählrate als Funktion der Zeit in Sekunden

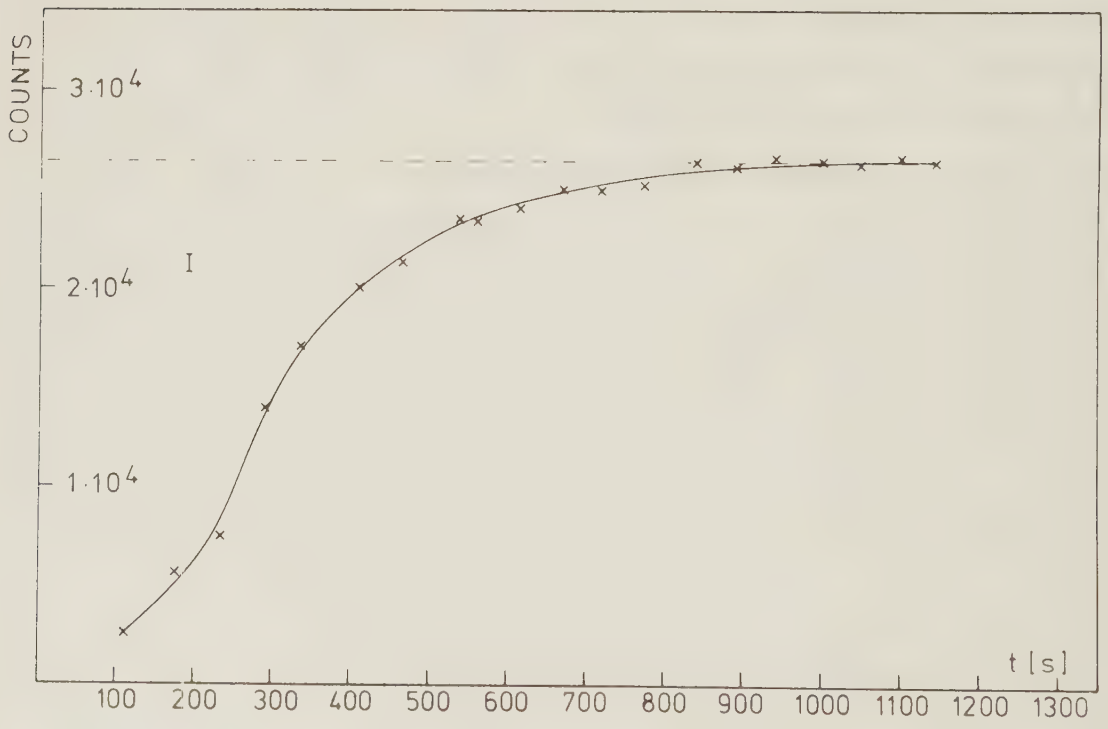


Abb. 52 : Al^+-Zählrate einer 750 Å-Aluminiumfolie mit 95 Å Cu-Oberfläche als Funktion der Bestrahlungszeit, Ion: 250 keV Ar, i = 1.08 $\mu A/cm^2$

es bei den dünnen Folien möglich war, so dürften größere Meßgenauigkeiten erreicht werden. Andererseits sollte die Meßanordnung auch gestatten, diese Diffusion zu bestimmen. Deren Einfluß auf Sputtermessungen machte sich besonders störend bemerkbar bei dem Experiment, das an Targets, wie sie auch zur Absolutmessung eingesetzt wurden, den Al^+-Peaks als Funktion der Ionendosis bzw. Zeit aufnahm. Die in Abb. 52 dargestellte Messung zeigt, daß bereits kurze Zeit nach Beginn des Ionenbeschusses der Al^+-Peak nachweisbar war und nach 1000 Sekunden einen Höchstwert erreicht hatte. Geht man ähnlich wie bei den Abbildungen 50 und 51 vor und definiert die Fläche I als Maß für die gesamte Kupfermenge, so erhält man mit S = 14.3 Atome/Ion eine Sputterausbeute, die um mehr als den Faktor zwei höher ist als die oben bestimmte. Die Erklärung kann nur darin liegen, daß trotz gleichbleibenden Al^+-Peaks noch nicht alles Kupfer abgesputtert war. Wie bereits im Zusammenhang mit den Energiespektren festgestellt wurde, ist die hohe Ionenausbeute bei Aluminium in erster Linie ein durch Oxidbildung bedingter Oberflächeneffekt. Aluminium-Teilchen aus nicht sauerstoffhaltigen Schichten dürften dagegen Ionenausbeuten liefern, die anderen, nicht oxidierten Metallen vergleichbar sind. Nimmt man an, daß bei t = 1000 sec die Kupferschicht bereits mit einigen Lagen Aluminium bedeckt war, so läßt sich auf diese Weise erklären, daß bei weiterem Absputtern der Al^+-Peak nicht mehr anstieg. Diese Annahme wird unterstützt durch die registrierte Energieverteilung der Ionen, die sich vom ersten Auftreten des Peaks bis zum Ende der Messung bei etwa t = 2500 sec nicht veränderte. In der bei diesem Experiment benutzten Anordnung eignen sich die Messungen also nicht zur Bestimmung der absoluten Sputterausbeuten, sie können jedoch für Aussagen über strahlungsinduzierte Diffusion herangezogen werden.

5.5.2 Messung der gesamten Sputterausbeute von Folien

Die Verteilung der an einer Folie gestreuten Ionen ist bei konstantem Wirkungsquerschnitt ein Maß für die Zahl der Streuzentren bzw. für die Dicke der Schicht.

wurden auf 200 Å Cu bzw. 320 Å Ag normiert. Die zu einem Zeitpunkt t abgetragene Menge Cu bzw. Ag ergibt sich aus der Fläche F_t unter Kurve links von t: Zur Bestimmung der Sputterausbeute wurde der Zeitpunkt gewählt, in dem die Zählrate zu sinken begann. Im Fall des Kupfers waren bis dahin 370 ± 60, beim Silber 280 ± 60 Sekunden vergangen. Die abgetragenen Mengen entsprachen Schichten von 63 bzw. 81 Å. Hiermit ergaben sich folgende Sputterausbeuten bei 250 keV Argon-Ionen:

Kupfer: $S = 6.5 \pm 1$ Atome/Ion

Silber: $S = 6.5 \pm 1$ Atome/Ion.

Messungen von Almen und Bruce [36] ergeben für Reflexionssputtering mit 45 keV Argon S = 6.8 bzw. 10.5. Da jedoch die absoluten Ausbeuten beim Transmissionssputtering deutlich verschieden sein können, wird Sigmunds Theorie (Gl. 20) für einen Vergleich herangezogen. Für die Abschätzung des Energieverlustes der Ionen wird angenommen, daß die gesamte Folie aus Aluminium besteht. Die Stoppingpower S'_n in Kupfer bzw. Silber wird Tabelle 1 in [2] entnommen: S'_n (Cu) = 0.28, S'_n (Ag) = 0.31. Die Werte für $\alpha' = 1 - \alpha$ werden mit Hilfe der Arbeit von Sigmund [15] ermittelt: α' (Cu) = 0.67, α' (Ag) = 0.5. Setzt man für die Bindungsenergien U_o die z.B. bei Jurela [33] angegebenen Beträge Φ (Cu) = 4.35 eV, Φ (Ag) = 4.45 eV ein, so ergibt sich für die Sputterausbeuten:

Kupfer: $S_{Sig} = 6.70$ Atome ± 1 / Ion

Silber: $S_{Sig} = 5.97$ Atome ± 1 / Ion.

In Anbetracht des Umstandes, daß die Messungen bereits durch die vorgenommene Extrapolation bis auf ca. 20 % unsicher sind, und da auch U_o nicht aus Sputterexperimenten gewonnen wurde, kann festgestellt werden, daß Sigmunds Theorie die hier gewonnenen Ergebnisse hervorragend wiedergibt.

Die Eignung des Verfahrens für Absolutmessungen wird durch die strahlungsinduzierte Diffusion eingeschränkt. Wird jedoch über längere Zeiträume gemessen als

Anhand der Zahl der in einen bestimmten Winkelbereich hinter der Folie gestreuten Ionen läßt sich daher abschätzen, wie sich deren Dicke während des Ionenbeschusses durch Reflexions- und Transmissionssputtering verändert. In Abb. 53 ist die Abnahme der Dicke einer 600-Å-Kupferfolie beim Beschuß mit 250 keV Argon-Ionen mit einer Stromdichte von 1.80 $\mu A/cm^2$ dargestellt. Diese Messung wurde mit dem in Abb. 11 dargestellten Versuchsaufbau durchgeführt, wobei aus den in Vorwärtsrichtung gemessenen Streuatomen mit Hilfe der Tabellen von Meyer [54] die entsprechenden Schichtdicken berechnet wurden. Aus dem linearen Teil der Kurve in Abb. 53 ergibt sich eine Gesamtsputterausbeute von S_g = 11.55 Atomen/Ion. Der anschließende steile Abfall der Kurve ist die Folge einer fortschreitenden Zerstörung der Schicht. Ionen, die durch entstehende Risse der Folie traten und nicht gestreut wurden, täuschten eine zu geringe Dicke vor. Subtrahiert man von der Ausbeute S_g die zuvor bestimmte Transmissionsausbeute S_t = 6.5, so folgt für die Reflexionsausbeute S_r = 5.05 Atom/Ion. Es ist verständlich, daß dieser Wert niedriger ist als der von Almen und Bruce gemessene an massiven Proben (S_r = 6.8), da bei dünnen Folien der Beitrag in größeren Tiefen rückgestreuter Ionen entfällt. Insgesamt stellt das hier angewandte Verfahren eine einfache Methode dar, Sputterraten zu messen.

5.6 Abschließende Bemerkungen zu den Sputtermessungen

Als Hauptergebnis der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente ist die Bestätigung anzusehen, daß Sigmunds Theorie auch die Ausbeuten beim Transmissionssputtering richtig wiedergibt. Während sich ihre Aussagen bereits beim Reflexionssputtering allgemein als zutreffend erwiesen haben, liefert diese Arbeit erstmals eine Prüfung für den Fall dünner Folien. Die Messungen an Aluminiumfolien bestätigen die vorausgesagte Energieabhängigkeit der Sputterausbeute, Absolutmessungen für Kupfer und Silber stimmten innerhalb der Meßgenauigkeit mit der Theorie überein.

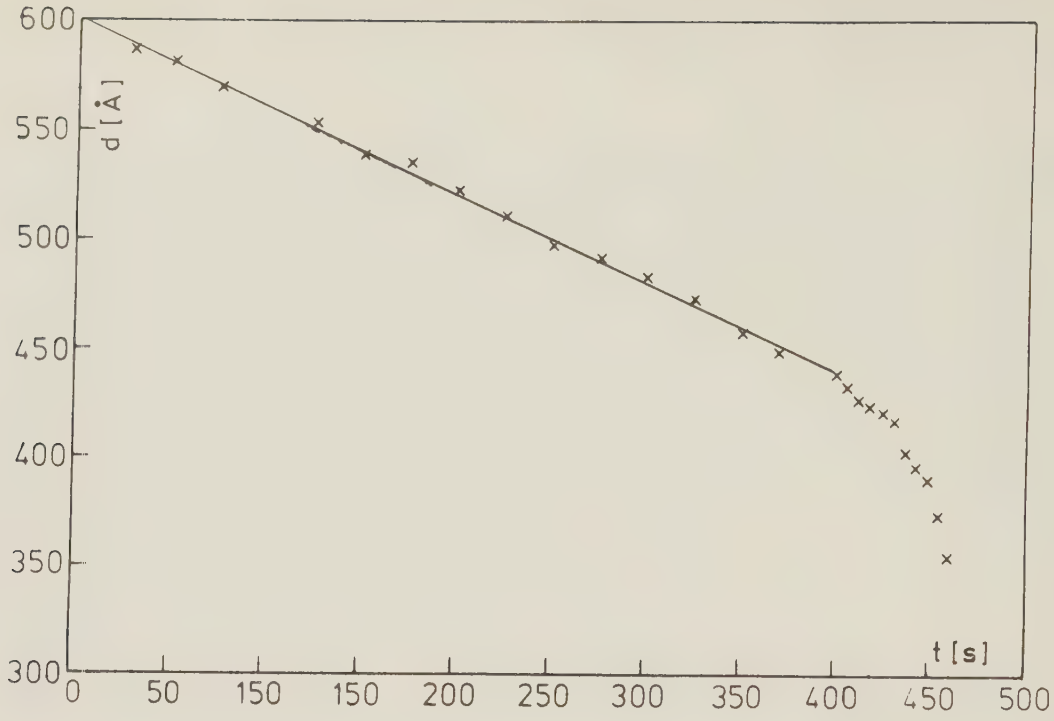


Abb. 53 : Abnahme der Schichtdicke einer 600 Å-Cu-Folie als Funktion der Zeit,
Ion: 250 keV Ar, $i = 1.8\ \mu A/cm^2$

Untersuchungen über die Energieverteilung und Zusammensetzung mehratomiger Cluster lieferten Hinweise auf einen Zusammenhang zwischen thermal spikes und diesen Clustern. Da gezeigt werden konnte, daß Cluster, die aus tieferen Schichten der Folie kommen, z.T. größere Energien haben können, können diese Messungen zum Beweis der spike Theorie herangezogen werden. Auch die z.T. hohen Energien der Cluster unterstützen die Vermutung, daß sich diese innerhalb der spikes bilden.

Darüber hinaus muß vermutet werden, daß beim Sputtern eine intensive strahleninduzierte "Diffusion" auftritt. Insgesamt scheinen gerade Sputterexperimente in Transmissionsgeometrie zur Untersuchung dieser Transportvorgänge geeignet zu sein, da sie bei Reflexionsexperimenten noch nicht beobachtet wurden. Es ist anzunehmen, daß die strahleninduzierte Diffusion bevorzugt in Strahlrichtung erfolgt [55]. Insgesamt hat diese Arbeit gezeigt, daß spike-Bildung von grosser Bedeutung für viele Sputtervorgänge ist und Gegenstand weiterer Untersuchungen sein sollte. Die aufgezeigten Methoden sind dabei zur Lösung der noch offenen Fragen gut geeignet.

6 Literaturverzeichnis

[1] Landau-Liftschitz,
Lehrbuch der theoretischen Physik, Bd. 1

[2] Biersack, J.,
HMI-Bericht B 37, 1964

[3] Firsov, O.B.,
Soviet Physics JETP 5 (1957) 1192

[4] Firsov, O.B.,
Soviet Physics JETP 6 (1958) 534

[5] Moliere, G.,
Z.f.Naturforsch. 2a (1947) 13

[6] Robinson, M.T.,
Tables of Classical Scattering Integrals for the Bohr-, Born-Mayer-, and Thomas-Fermi-Potential ORNL-3493 (1963)

[7] Mertens, L.A. und P.,
Tabellenanhang zum internen Bericht des Sektors Kernchemie am HMI vom 4.5.72, nicht veröffentlicht

[8] Biersack, J.,
Z.Phys. 211 (1968) 495

[9] Firsov, O.B.,
Soviet Physics JETP 9 (1959) 1076

[10] Lindhard, J., Scharff, M.,
Phys.Rev. 124 (1961) 128

[11] Eisen, F.H.,
Can.J.Phys. 46 (1968) 561

[12] Hvelplund, P.,
Mat.Fys.Medd.Dan.Vid.Selsk. 38 (1971) 4

[13] Cheshire, I., Dearnaley, G., Poate, J.M.,
Proc.Roy.Soc. A 311 (1969) 47

[14] Teplova, Ya.A. et al.,
Soviet Physics JETP 15 (1962) 31

[15] Sigmund, P.,
Phys.Rev. 184 (1969) 383

[16] Lindhard, J. et al.,
Mat.Fys.Medd.Dan.Vid.Selsk. 36, No. 10 (1968)

[17] Benninghoven, A.,
Z.Phys. 220 (1969) 159

[18] Joyes, P., Castaing, R.
C.R.Acad.Sc.Série B 263 (1966) 384

[19] Joyes, P., Hennequin, J.F.,
J.Phys. 29 (1968) 483

[20] Joyes, P.,
J.Phys. 29 (1968) 774

[21] Joyes, P.,
J.Phys. 30 (1969) 224

[22] Joyes, P.,
J.Phys. 30 (1969) 365

[23] Joyes, P.,
Ion Surface Interaction, Sputtering and Related Phenomena,
Gordon and Breach Science Publishers, (1973) S. 139

[24] Blaise, G., Slodzian, G.,
J.Phys. 31 (1970) 93

[25] Blaise, G.,
in [23], S. 147

[26] Sidenius, G.,
Proc.Int.Conf.on Electromagnetic Isotope Separators, Marburg (1970)

[27] Sigmund, P.,
Can.J.of Phys. 46 (1968) 731

[28] Teplova, Ya.A. et al.,
JETP 15 (1962) 31

[29] Biermann, D.J., van Vliet, D.,
Physica 57 (1972) 221

[30] Omrod, J.H. et al.,
Can.J.Phys. 43 (1965) 275

[31] Porat, D.I., Ramavataram, K.,
Proc.Roy.Soc. (London), 78 (1961) 1135

[32] Betz, H.B.,
Rev.Mod.Phys. 44 (1972) 465

[33] Jurela, Z.,
in [30], S. 339

[34] Andersen, C.A., Hinthorne, J.J.,
Science 175 (1972) 853

[35] Kelly, R., LAM, NGHI Q.,
in [23], S. 37

[36] Almén, O., Bruce, G.,
Nucl.Instr.Meth. 11 (1961) 257

[37] Perkins, J.G., Stroud, P.T.,
Nucl.Instr.Meth. 102 (1972) 109

[38] Thompson, M.W.,
Phil.Mag. 18 (1968) 377

[39] Chapman, G.E. et al.,
Rad.Effects 13 (1972) 121

[40] Thompson, M.W., Nelson, R.S.,
Phil.Mag. 7 (1962) 2015

[41] van Veen, A., Fluit, J.M.,
Atomic Collision Phenomena in Solids, North-Holland PublishingCompany 19

[42] Robinson, M.T.,
Phil.Mag. 12 (1965) 145

[43] Robinson, M.T.,
Phil.Mag. 17 (1968) 639

[44] Mertens, P.,
HMI-Bericht B 105, 1971

[45] Jurela, Z.,
in [23], S. 161

[46] Herzog, R.F.K.,
in [23], S. 173

[47] Staudenmaier, G.,
in [23], S. 181

[48] Luck, J. et al.,
Int.J.Mass.Spectr.Ion Phys. 13 (1974) 25

[49] Leleyter, M., Joyes, P.,
in [23], S. 185

[50] Andersen, H.H., Bay, H.,
Rad.Eff. 19 (1973) 139

[51] Winterbon, K.D. et al.,
Mat.Fys.Medd.Dan.Vid.Selsk. 37, No. 14 (1970)

[52] Sigmund, P.,
Appl.Phys.Lett. 25 (1974) 169

[53] Eckstein, W. et al.,
in [23], S. 85

[54] Meyer, L.,
phys.stat.sol. (6) 44 (1971) 253

[55] Biersack, J.P., Fink, D.,
in Vorbereitung

Danksagung

Diese Arbeit wurde am Sektor Kernchemie der Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin GmbH. durchgeführt. Jegliche materielle Unterstützung wurde mir hier in großzügiger Weise gewährt.

Mein Arbeitsgruppenleiter, Herr Privatdozent Dr. J.P. Biersack, stand mir stets interessiert und hilfreich zur Verfügung.

Herrn Prof. Dr. K.-H. Lindenberger danke ich für die freundliche Übernahme der Arbeit als zweiter Berichter.

Die Durchführung der Experimente wurde sehr erleichtert durch die gute Zusammenarbeit zwischen der Arbeitsgruppe C-r des Hahn-Meitner-Instituts und der Gruppe von Herrn Priv.-Doz. Dr. J. Andrä am I. Physikalischen Institut der Freien Universität Berlin beim Betrieb des 350 keV-Massenseparators.

Lebenslauf

Am 28. Dezember 1940 wurde ich als Sohn des Chemikers Dr. Willi Mertens und seiner Ehefrau Käte, geb. Becker, in Berlin geboren.
Hier besuchte ich von 1947 an die Mühlenau-Schule, von der ich im Jahre 1953 auf das Arndt-Gymnasium in Dahlem kam. Die Reifeprüfung legte ich dort 1960 ab und nahm anschließend das Studium an der Freien Universität Berlin auf. Im Jahre 1967 begann ich am Sektor Kernchemie des Hahn-Meitner-Instituts (HMI) eine Diplomarbeit auf dem Gebiet der nuklearen Festkörperphysik über Stoßkaskaden und bestand im Juni 1969 an der FU die Diplomprüfung in Physik. Als Doktorand setzte ich am HMI die Untersuchungen über Stoßkaskaden fort.
Im Mai 1970 heiratete ich meine Frau Lee Ann, geb. Zuchman. Unsere Tochter Eileen wurde im Sommer 1972 geboren.
Seit dem 1.5.1971 bin ich im HMI als wissenschaftlicher Angestellter beschäftigt.